

平成18年度 修士論文

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

丸山 健司

**武蔵工業大学大学院 工学研究科 都市基盤工学専攻
建設情報マネジメント研究室
ソフトマテリアル研究室**

目次

第1章 序論	1-1
1.1 緒言	1-2
1.2 本論文の構成	1-3
第2章 落橋防止システム及び落橋防止用緩衝材	2-1
2.1 本章の内容	2-2
2.2 落橋防止システムについて	2-3
2.2.1 落橋防止システムを構成する要素	2-3
2.2.2 桁かかり長	2-4
2.2.3 落橋防止構造	2-5
2.2.4 変位制限構造	2-7
2.2.5 段差防止構造	2-8
2.3 落橋防止システムの被害	2-9
2.3.1 落橋事例	2-9
2.3.2 兵庫県南部地震における落橋防止構造の被害	2-14
2.3.3 落橋防止構造の被害	2-14
2.3.4 落橋防止構造に求められる働き	2-15
2.4 落橋防止システムの作動シナリオ	2-17
2.4.1 落橋モード	2-17
2.4.2 落橋防止システムの作動	2-19
2.4.3 落橋防止構造が正常に作動せずに落橋に至るケース	2-20
2.5 落橋防止用緩衝材	2-21
2.5.1 衝突力低減効果とエネルギー吸収効果	2-21
2.5.2 緩衝材の役割	2-24
2.5.3 緩衝材に要求される機能	2-25
2.5.4 緩衝材の形式	2-26
2.5.5 緩衝材の分類	2-27
第3章 ゴム製緩衝材・ゴム支承に関する研究の紹介	3-1
3.1 本章の内容	3-2
3.2 落橋防止構造が構造全体に及ぼす効果に着目した研究	3-3
3.2.1 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	3-3
3.2.2 桁間衝突の影響に対するゴム製緩衝装置の有効性に関する実験的検討	3-4
3.3 落橋防止構造及び緩衝材の力学的挙動に着目した研究	3-5
3.3.1 ゴム鋼併用型耐震緩衝装置の開発に関する研究	3-5
3.3.2 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	3-6
3.3.3 高面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	3-7
3.3.4 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	3-8

第2章 落橋防止システム及び落橋防止用緩衝材	
3.3.5 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	3-9
3.3.6 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	3-10
3.4 ゴム製緩衝材の性能評価法・設計法に関する研究	3-11
3.4.1 落橋防止用矩形形状ゴム製緩衝材の性能評価法に関する基礎的考察	3-11
3.4.2 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	3-12
3.5 ゴム製緩衝材・ゴム支承の温度特性に関する研究	3-13
3.5.1 天然ゴム支承の低温耐候性に関する研究	3-13
3.5.2 寒冷地気温変動下における高減衰ゴム支承材内部温度の応答確認実験及び数値解析	3-14
3.6 ゴム製緩衝材・ゴム支承の配合に関する研究	3-15
3.6.1 フェライト混練高減衰積層ゴムの開発	3-15
第4章 高分子のガラス転移・ゴムの種類と配合	4-1
4.1 本章の内容	4-2
4.2 高分子に関する基礎知識	4-3
4.2.1 物質の状態	4-3
4.2.2 高分子の構造	4-4
4.3 高分子のガラス転移と粘度の温度依存性	4-6
4.3.1 高分子のガラス転移	4-6
4.3.2 ガラス転移における物性量の変化	4-6
4.3.3 ガラス転移と粘度の温度変化	4-8
4.3.4 粘度とガラス転移を記述する理論	4-9
4.4 ゴムの種類と特徴	4-14
4.4.1 原料ゴム	4-14
4.4.2 ゴムの特徴	4-16
4.4.3 試料として選択したゴムの紹介	4-19
4.4.4 試料として選択したゴムの特徴	4-19
4.5 ゴムの配合	4-21
4.5.1 ゴム製品の作成手順	4-21
4.5.2 ゴムの配合設計	4-21
4.5.3 配合剤の種類と目的	4-22
4.5.4 ゴムの架橋	4-25
4.5.5 架橋剤の配合量によるゴムの性能の変化	4-26
4.5.6 ゴムの補強	4-27
4.5.7 補強材の配合量によるゴムの性能の変化	4-28
第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動	5-1
5.1 本章の内容	5-2
5.2 ゴム弾性と非線型挙動	5-3
5.2.1 ゴムの力学的特徴	5-3
5.2.2 エネルギー弾性とエントロピー弾性	5-4
5.2.3 ミクロブラウン運動とエントロピー弾性	5-5

第2章 落橋防止システム及び落橋防止用緩衝材	
5.2.4 エントロピー弾性における分子鎖の変形	5-6
5.2.5 温度による高分子物質の状態変化	5-7
5.2.6 ゴムの非線形挙動	5-8
5.2.7 エネルギー弾性とエントロピー弾性の寄与率	5-8
5.2.8 ゴムの応力-ひずみ関係を表す式	5-11
5.3 ゴムの静的粘弾性挙動	5-15
5.3.1 粘弾性	5-15
5.3.2 粘弾性模型	5-16
5.3.3 応力緩和と Maxwell 方程式	5-18
5.3.4 クリープと Voigt 方程式	5-19
5.3.5 四要素模型と実際の高分子の挙動	5-20
5.3.6 緩和時間と遅延時間の分布	5-21
第6章 ゴムの動的粘弾性挙動	6-1
6.1 本章の内容	6-2
6.2 ゴムの動的性質	6-3
6.2.1 動的応力と動的ひずみ	6-3
6.2.2 理想的弾性体の動力的性質	6-4
6.2.3 純粘性体の動力的性質	6-5
6.2.4 粘弾性体の動力的性質	6-6
6.2.5 複素弾性率	6-7
6.2.6 ゴムの一般的なエネルギー吸収性の評価法	6-10
6.3 ゴムの動的粘弾性の温度依存性と周波数依存性	6-11
6.3.1 動的粘弾性の温度依存性	6-11
6.3.2 動的粘弾性の周波数依存性	6-12
6.3.3 温度-周波数換算法則	6-13
6.3.4 動的粘弾性と動的比熱の関連性	6-14
第7章 力学試験による緩衝ゴムの性能評価	7-1
7.1 本章の内容	7-2
7.2 圧縮試験	7-3
7.2.1 圧縮試験	7-3
7.2.2 ゴムの荷重 - 変位関係と応力 - ひずみ関係	7-3
7.2.3 ひずみ速度の定義	7-5
7.2.4 弾性率の定義	7-5
7.2.5 エネルギー吸収量とエネルギー吸収率の定義	7-6
7.2.6 圧縮初期弾性率と初期剛性の定義	7-8
7.3 入力速度に関する検討	7-9
7.3.1 目的	7-9
7.3.2 試料・試験体	7-9

第2章 落橋防止システム及び落橋防止用緩衝材

7.3.3	実験条件	7-9
7.3.4	実験結果	7-10
7.3.5	考察	7-17
7.3.6	結論	7-18
7.4	入力 of 最大値に関する検討	7-19
7.4.1	目的	7-19
7.4.2	試料・試験体	7-19
7.4.3	実験条件	7-19
7.4.4	実験結果	7-19
7.4.5	考察	7-22
7.4.6	結論	7-22
7.5	配合に関する検討	7-23
7.5.1	目的	7-23
7.5.2	試料・試験体	7-23
7.5.3	実験条件	7-23
7.5.4	実験結果	7-23
7.5.5	考察	7-28
7.5.6	結論	7-29
7.6	試験体の厚さに関する検討	7-30
7.6.1	目的	7-30
7.6.2	試料・試験体	7-30
7.6.3	実験条件	7-30
7.6.4	実験結果	7-30
7.6.5	考察	7-35
7.6.6	結論	7-36
7.7	応力緩和試験によるゴムの性能評価	7-37
7.7.1	目的	7-37
7.7.2	試料・試験体	7-37
7.7.3	実験条件	7-37
7.7.4	実験結果	7-37
7.7.5	考察	7-40
7.7.6	結論	7-41
7.8	引張試験	7-42
7.8.1	引張試験	7-42
7.8.2	ゴムの破断強度と破断ひずみの定義	7-42
7.8.3	引張における初期弾性率の定義	7-42
7.9	ゴムの配合による破断強度・破断ひずみの変化	7-43
7.9.1	目的	7-43
7.9.2	試料・試験体	7-43
7.9.3	実験条件	7-43

第2章 落橋防止システム及び落橋防止用緩衝材

7.9.4	実験結果	7-44
7.9.5	考察	7-46
7.9.6	結論	7-47
7.10	ゴムの応力-ひずみ関係の定式化	7-48
7.10.1	目的	7-48
7.10.2	試料・試験体	7-48
7.10.3	実験条件	7-48
7.10.4	実験結果	7-48
7.10.5	考察	7-50
7.10.6	結論	7-55
7.11	動的粘弾性測定(DMA)	7-56
7.11.1	動的粘弾性測定の原理	7-56
7.12	動的粘弾性の周波数依存性に関する検討	7-58
7.12.1	目的	7-58
7.12.2	試料・試験体	7-58
7.12.3	実験条件	7-58
7.12.4	実験結果	7-59
7.12.5	考察	7-61
7.12.6	結論	7-61
7.13	動的粘弾性の温度依存性に関する検討	7-62
7.13.1	目的	7-62
7.13.2	試料・試験体	7-62
7.13.3	実験条件	7-62
7.13.4	実験結果	7-62
7.13.5	考察	7-64
7.13.6	結論	7-64
7.14	配合による動的粘弾性の変化に関する検討	7-65
7.14.1	目的	7-65
7.14.2	試料・試験体	7-65
7.14.3	実験条件	7-65
7.14.4	実験結果	7-65
7.14.5	考察	7-68
7.14.6	結論	7-69
7.15	ゴムのエネルギー吸収メカニズムに関する考察	7-70
7.15.1	ゴムのエネルギー吸収に関する二つの成分	7-70
7.15.2	入力の最大値による寄与率の変化	7-70
7.15.3	入力の周波数による寄与率の変化	7-71
7.15.4	カーボンブラック配合量による寄与率の変化	7-72
7.15.5	ゴムの適材適所な使用方法に関する提案	7-73

第8章 熱分析によるゴムの物性評価	8-1
8.1 本章の内容	8-2
8.2 熱分析の種類と装置の原理	8-2
8.2.1 示差熱分析と示差走査熱量測定	8-3
8.2.2 温度変調示差走査熱量測定 (TMDSC)	8-4
8.2.3 熱重量測定	8-6
8.2.4 示差走査熱量計の原理	8-6
8.2.5 熱天秤の原理	8-9
8.2.6 熱電対の原理	8-10
8.2.7 TMDSC における複素比熱の解析方法 (METTLER TOLEDO 法)	8-10
8.3 TMDSC による測定法確立のための検討	8-13
8.3.1 試料の有効質量範囲の検討	8-13
8.3.2 温度プログラムによる生データの変化に関する検討	8-15
8.4 熱重量測定によるカーボンブラック配合量の測定	8-20
8.4.1 目的	8-20
8.4.2 実験概要	8-20
8.4.3 試料の種類, サンプルング	8-20
8.4.4 実験条件	8-21
8.4.5 実験結果	8-21
8.4.6 考察	8-24
8.4.7 結論	8-24
8.5 TMDSC によるゴムの動的比熱の測定	8-25
8.5.1 熱分析によるゴムの物性評価の概要	8-25
8.5.2 実験概要	8-25
8.5.3 試料の種類と配合	8-25
8.5.4 実験装置	8-27
8.5.5 圧縮パン	8-27
8.5.6 実験条件	8-28
8.5.7 実験結果	8-28
8.6 ガラス転移温度の周波数依存性と Fragility	8-32
8.6.1 目的	8-32
8.6.2 ガラス転移温度の周波数依存性	8-32
8.6.3 ガラス転移温度の周波数依存性に関する考察	8-34
8.6.4 ガラス転移温度の周波数依存性に関するまとめ	8-36
8.6.5 Fragility を用いた過冷却液体の分類	8-37
8.6.6 クロロプレンゴムの Fragility の算定	8-39
8.6.7 考察	8-41
8.6.8 ゴムの Fragility に関するまとめ	8-41
8.7 TMDSC によるゴムの協同運動領域の評価	8-42
8.7.1 目的	8-42

第2章 落橋防止システム及び落橋防止用緩衝材	
8.7.2 動的不均一構造と協同運動性	8-42
8.7.3 Adam-Gibbs ApproachによるCRRの体積の算定	8-43
8.7.4 Fluctuation ApproachによるCRRの体積の算定	8-45
8.7.5 CRRの体積の温度依存性と周波数依存性を記述する式	8-47
8.7.6 CRRの体積の算定結果	8-47
8.7.7 CRRの体積の周波数依存性と温度依存性に関する考察	8-49
8.7.8 CRRの体積のカーボンブラック配合量依存性に関する考察	8-54
8.7.9 CRRの体積の圧力依存性に関する考察	8-55
8.7.10 CRRの体積 V_α と $m(T_g)$ の関連性	8-60
8.7.11 CRRの体積 V_α と $\tan\delta_{\max}$ の関連性	8-60
8.7.12 協同運動性による粘度と振動エネルギー吸収の記述	8-62
8.7.13 TMDSCによるゴムの協同運動領域の評価に関するまとめ	8-65
8.8 ゴムの協同運動性と力学特性の関連	8-66
8.8.1 目的	8-66
8.8.2 CRRの体積とエネルギー吸収性の関連	8-66
8.8.3 CRRの体積と初期弾性率の関連	8-67
8.8.4 CRRの体積と破断強度・破断ひずみの関連	8-69
8.8.5 CRRの体積と応力緩和速度の関連	8-70
8.8.6 ゴムの協同運動性と力学特性の関連についてのまとめ	8-71
第9章 結論	9-2
9.1 ゴムの力学的性能について	9-2
9.2 ゴムの熱的物性について	9-3
9.3 力学的性能と熱的物性の関連について	9-4
9.4 緩衝ゴムの材料設計についての検討	9-4
9.5 今後の課題	9-5

謝辞

参考文献

付録

- 付録1 9th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC9) Abstract・Poster
- 付録2 構造工学論文集掲載原稿・第52回構造工学シンポジウム
- 付録3 日本熱測定学会 第41回熱測定討論会 概要・ポスター
- 付録4 日本熱測定学会 第42回熱測定討論会 概要・ポスター
- 付録5 土木学会全国大会 第61回年次学術講演会 概要
- 付録6 2005 METTLER TOLEDO STAR[®] 熱分析セミナー Infodays 発表パワーポイント

第1章

序論

第1章 序論

1.1 緒言

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^{1.1)}。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^{1.2)}。衝突力を低減させるためには剛性の低い材料が望ましいのに対し、エネルギー吸収させるには、破壊や変形によりエネルギーを吸収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^{1.2)}。

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剛性が約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^{1.3)}。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^{1.4)}、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^{1.5)}。このため、ゴム製緩衝材の設計や作成には注意が必要である。

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^{1.6)}、園田らのゴム緩衝ピン^{1.7)}、潤田らの直方体ゴム^{1.8)}、西本らの積層繊維補強ゴム^{1.2)}、越峠らの円筒型ゴム^{1.9)}、村田らの二段階ばね^{1.10)}などがある。しかし、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観点からの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、一般的な力学試験として圧縮試験、応力緩和試験、引張試験、動的粘弾性測定を行い、緩衝ゴムとして用いる上で重要なエネルギー吸収性と初期弾性率を評価した。さらに、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)^{1.11)}を用いた。TMDSCにより、種類や配合の異なるゴムの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)^{1.12)}の体積を算定した。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、高分子の粘性の温度依存性や周波数依存性を記

第2章 落橋防止システム及び落橋防止用緩衝材

述するために導入された概念である^{1,12)}。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。

このようにして測定された、CRR の体積と力学物性の関連性をもとに、ゴムのエネルギー吸収メカニズムや補強メカニズムを考察した。そして、より高性能な緩衝ゴムを作成することを目的とし、材料設計について検討した。その結果、ゴムの分子構造や配合など、微視的な観点から緩衝ゴムの材料設計が可能であることを示した。

落橋防止用緩衝ゴムの設置例を図 1.1 に、本研究のフローチャートを図 1.2 に示す。

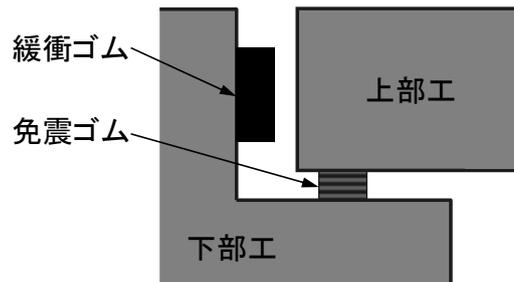


図 1.1 緩衝材の設置例

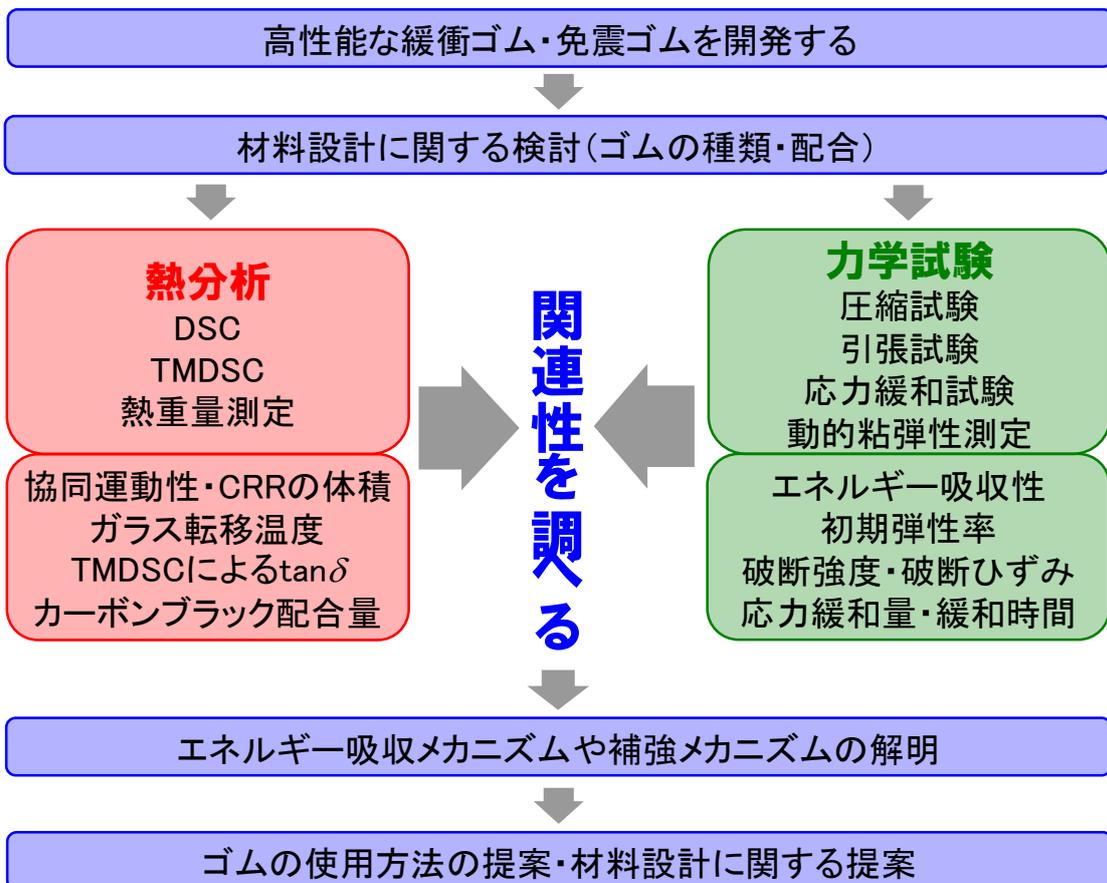


図 1.2 本研究のフローチャート

1.2 本論文の構成

本論文は以下に示す構成から成り立っている。「第1章 序論」と「第9章 結論」に本研究の内容と結論を記しており、研究の大まかな内容はここで把握できるようになっている。また、詳しい内容については各章に解説と考察を記している。

第1章 序論

本研究の内容を端的に解説する。本研究に至る社会的背景から研究の着眼点までについて述べる。

第2章 落橋防止システム及び落橋防止用緩衝材

落橋防止に関する基礎知識や落橋防止システムについて解説する。また、過去の地震による落橋被害を確認する。緩衝材に求められる性能等についても紹介する。

第3章 ゴム製緩衝材・ゴム支承に関する研究の紹介

他の論文からみる落橋防止構造の必要性や開発の取り組みを様々な視点から紹介する。このことにより現在行われている研究の動向を知ることができる。

第4章 高分子のガラス転移・ゴムの種類と配合

前半は高分子の構造とガラス転移を含む粘度の温度依存性について解説する。後半はゴムの種類や配合など工業的な内容について解説する。

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

ゴム弾性の発現メカニズムについて分子鎖の変形をもとに解説する。さらに粘弾性模型を用い、応力緩和やクリープなど静的粘弾性挙動についてまとめる。

第6章 ゴムの動的粘弾性挙動

粘弾性の動的性質について解説する。また、振動エネルギー吸収性の指標である正接損失について解説する。

第7章 力学試験による緩衝ゴムの性能評価

ゴムに対して圧縮試験、応力緩和試験、引張試験、動的粘弾性測定を行い様々な観点からゴムの性能を評価する。また、ゴムのエネルギー吸収メカニズムについて考察する。

第8章 熱分析によるゴムの物性評価

ゴムに対して様々な熱分析を行い、カーボンブラック配合量や協同運動領域（CRR）の体積を算出する。このようにして求めたゴムの熱物性と力学的性能の関連について考察する。

第9章 結論

本研究により明らかになったことを、結論としてまとめる。

第2章

落橋防止システム及び落橋防止用緩衝材

第2章 落橋防止システム及び落橋防止用緩衝材

2.1 本章の内容

本章では，本研究で着目している緩衝材について解説する．緩衝材は落橋防止システムの一部を担うものである．そのため，落橋防止システムについて解説し，その中での緩衝材の位置付け，具体的な役割や性能について紹介していく．本章の構成は以下のようになっている．

2.2 落橋防止システムについて

落橋防止システムとそれに含まれる落橋防止構造の説明を述べる．さらに，落橋防止システムを構成する要素について解説する．

2.3 落橋防止システムの被害

過去に生じた落橋事例，落橋防止システムが正常に作動されずに落橋に至った事例を紹介し，落橋防止システムの必要性を再確認する．

2.4 落橋防止システムの作動シナリオ

落橋を防止するために，落橋防止システムがどのように作動するのか把握する．

2.5 落橋防止用緩衝材

落橋防止システムの中で，本研究で取り扱っている緩衝材について詳細に解説する．さらに，落橋防止用緩衝材に求められる性能について述べる．

2.2 落橋防止システムについて

本節では落橋防止システムについて紹介していく。落橋防止構造は落橋防止システムの一部であるため、落橋防止構造の概念を把握するためには、落橋防止システムについて理解する必要がある。したがって、落橋防止システムを構成する要素、落橋防止システムに求められる性能について簡単に解説する。

2.2.1 落橋防止システムを構成する要素

「落橋」とは「地震により橋梁の上部構造が落下する」ことである。落橋防止システムを設置する目的は、構造部材や地盤の破壊に伴い、予期していないような構造系の破壊が生じて、上部構造の落下を防止することである。後述に示すが、落橋によって甚大な被害が発生する。上部工で活動している人間や物が落下する危険性、落下した上部構造が橋梁付近に存在する人間や物に与える危険性は非常に高い。さらに、落橋によって、交通の麻痺、救援・復旧の遅延など二次災害が発生する可能性がある。このような被害の発生をくいとめるため、落橋防止システムは如何なる場合においても落橋を防ぐ必要がある。落橋防止システムの主な構成要素として、次の四つが挙げられる。

- ①けたかかり長
- ②落橋防止構造
- ③変位制限構造
- ④段差防止構造

以下の説明の中にタイプ A、タイプ B の支承と表記があるため、これらの特性について以下に示す。一般に落橋防止システムについて検討する場合、タイプ B の支承を採用することを原則としている。

タイプ A

橋台の拘束により、桁に大きな振動が生じにくい場合や支承部の構造上やむを得ない場合、落橋防止システムと補完し合って等価水平震度に相当する慣性力に抵抗する場合に用いる支承である。

タイプ B

支承部単独でこの慣性力に抵抗する場合に用いる支承である。

2.2.2 桁かかり長

桁かかり長とは、桁が下部構造に乗っている部分の長さのことである。桁かかり長を長くすることで、下部構造や支承が破壊し、上下部構造に予期しない大きな相対変位が生じた場合にも、落橋を防止することができる^{2.1)}。

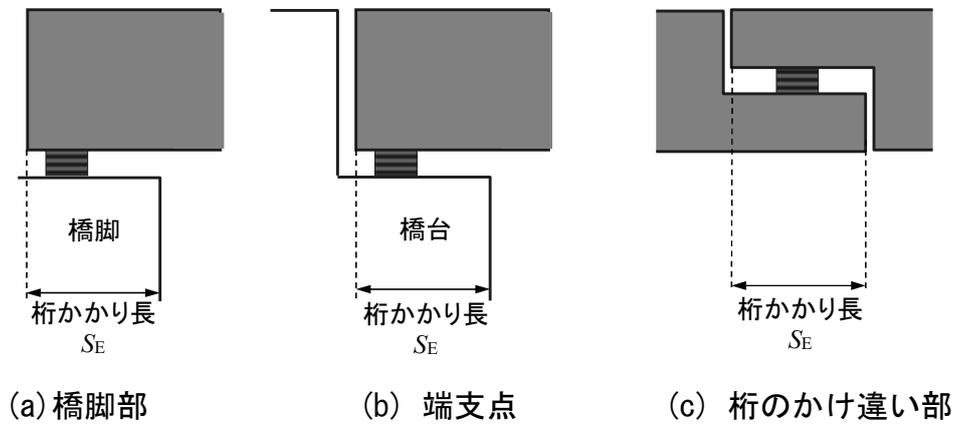


図 2.1 桁かかり長^{2.1)}

①桁かかり長に要求される性能

(1)対象地震動

想定外地震動（大規模地震以上）を対象としており，最大値の規定はない。

(2)設計地震力

桁の移動量に対する機能であり，地震力の設定は不用である。

(3)移動量

機能し始めるのは支承の最大移動量（降伏変位）を越えてからである。また，落橋防止構造の設計最大移動量時にも次式に示す桁かかり長の 25%を確保するものとしている。

$$S_E = U_R + U_G \geq S_{EM} \quad \text{式 2.1}$$

$$S_{EM} = 70 + 0.5l \quad \text{式 2.2}$$

$$U_G = 100\varepsilon_G L \quad \text{式 2.3}$$

ここで， S_E は桁かかり長であり図 2.1 では，桁端から下部構造頂部縁端までの上部構造の長さ，およびかけ違い部の桁の長さに相当する。 U_R は地震時保有水平耐力法の用いる等価水平震度に相当する慣性力を作用させた場合に，桁かかり長を算出する位置において生じる上部構造と下部構造天端間の相対変位である。 U_G は地震時の地盤ひずみによって生じる地盤の相対変位。 S_{EM} は桁かかり長の最小値である。 ε_G は地震時における地盤のひずみである。 L は桁かかり長に影響を及ぼす下部構造間の距離である。 l は支間長であり，一つの橋脚上に二つの上部構造の端部が支持され，両側の桁の支間長が異なる場合には，大きい方の支間長を用いる。

(4)緩衝材の必要性

設計地震力に対する耐力を要する構造ではないので，緩衝材は不要である。

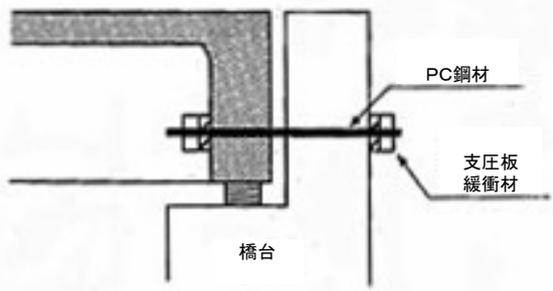
2.2.3 落橋防止構造

桁かかり長を補完するもので，下部構造や支承が破壊し，上下部構造間に予期し得ない大きな相対変位が生じた場合にこれが桁かかり長に達する前に機能するものである^{2.1)}。

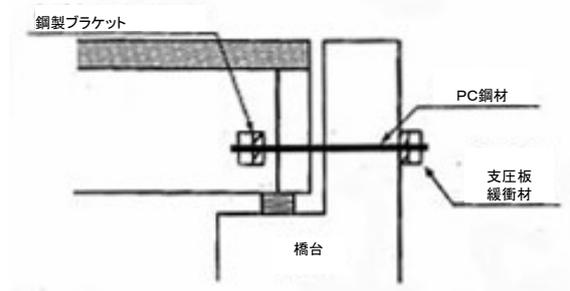
①落橋防止構造の形式

落橋防止構造は，図 2.2 に示す 3 つの構造とされている．また落橋防止構造と変位制限構造は，類似した構造となる場合でも，その機能は異なっているため原則として兼用してはならない。

- (1)上部構造と下部構造を連結する構造（PC 鋼材，アンカーバー）
- (2)上部構造および下部構造に突起を設ける構造（落橋防止壁，緩衝材）
- (3)2 連の上部構造を相互に連結する構造（PC 鋼材，桁間連結装置）

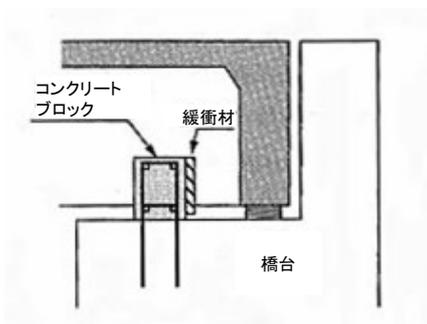


(A) 鋼上部構造の場合

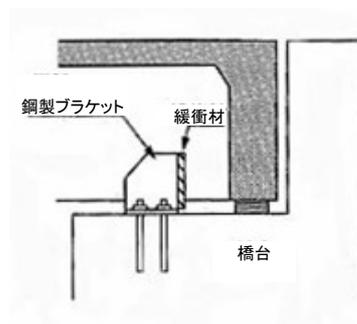


(B) コンクリート上部構造の場合

(1) 上部構造と下部構造を連結する落橋防止構造の例

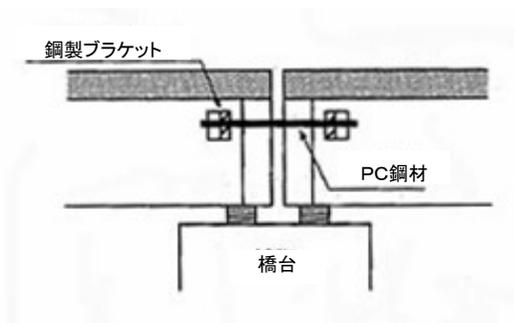


(C) コンクリートブロックを用いる落橋防止構造

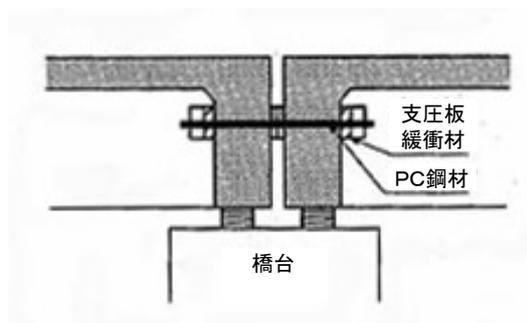


(D) 鋼製ブラケットを用いる落橋防止構造

(2) 上部構造および下部構造に突起を設ける落橋防止構造の例



(E) 鋼上部構造の場合



(F) コンクリート上部構造の場合

(3) 2 連の上部構造を相互に連結する落橋防止構造の例

図 2.2 落橋防止構造^{2.1)}

②落橋防止構造に要求される性能

落橋防止構造に要求される性能は次の四つである。

- 桁かかり長を越えるような移動が生じないようにする。
- 支承の移動や回転などの機能を損なわない構造とする。
- 橋軸直角方向への移動にも追従し、衝撃的な地震力を緩和できる構造とする。
- 支承部の維持管理を考慮した構造とする。

(1)対象地震動

想定外地震動（大規模地震以上）を対象としているにもかかわらず、設計地震力は上部工反力の1.5倍までとしている。

(2)設計地震力

落橋防止構造の耐力は、次式より算出される設計地震力を下回ってはならない。ここで、落橋防止構造の耐力は、割増し係数1.5を考慮した許容応力度から算出してよい。

$$H_F = 1.5R_d \quad \text{式 2.4}$$

ここで、 H_F は落橋防止構造の設計地震力である。 R_d は死荷重反力である。ただし、2連のけたを相互に連結する構造を用いる場合には、いずれか大きい方の鉛直反力の値をとるものとする。

③移動量

(1)機能開始となる移動量

支承がその機能を損なう移動量であり、支承タイプおよび支承条件により異なる。タイプBのゴム支承を用いる場合、大地震時においてゴム支承の変形能力を最大限活用するため、ゴムの許容せん断ひずみに相当する移動量を確保する。

(2)機能限界となる移動量

落橋防止構造の設計最大移動量は、橋全体の構造的損傷を避けるため、ある程度の変位を許容する。さらに、移動量を桁かかり長 S_E よりも小さくしなければならないという観点から、式2.5²⁾で計算される S_F を越えない範囲で可能な限り大きな値となるものとする。

$$S_F = C_F \times S_E \quad (C_F = 0.75) \quad \text{式 2.5}$$

ここで、 S_F は落橋防止構造の設計最大移動量、 C_F は落橋防止構造の設計変位係数であり、0.75とする。さらに、 S_E は桁かかり長である。

④緩衝材の必要性

衝撃的な地震力を緩和するためゴムなどの緩衝材を用いて耐衝撃性を高める構造とすることから、緩衝材が最も必要となる構造である。

2.2.4 変位制限構造

タイプ A の支承と補完し合って地震時慣性力に抵抗することを目的としたもので、支承が損傷した場合に上下部構造の相対変位が大きくなるようにするための構造である。ジョイントプロテクターの機能を兼ねることもできる^{2.1)}。

変位制限構造に要求される性能

変位制限構造に要求される性能を、次に挙げる。

- 支承タイプ A の場合、支承と補完し合って、大規模地震に抵抗する。
- 支承の移動や回転などの機能を損なわない構造とする。
- 支承部の維持管理を考慮した構造とする。
- 落橋防止構造の機能を阻害するような位置に設けてはならない。

①対象地震動

中小規模地震以上、大規模地震以下を対象とする。

②設計地震力

変位制限構造は、式 2.6 により算出する設計地震力を下回ってはならない。ここで、変位制限構造の耐力は割増し係数 1.5 を考慮した許容応力度から算出してよい。

$$H_s = 3k_h R_d \quad \text{式 2.6}$$

ここで、 H_s は変位制限構造の設計に用いる設計地震力、 k_h は震度法の用いる設計水平震度、 R_d は死荷重反力である。

③移動量

(1)機能開始となる移動量

震度法による支承変形量。

(2)機能限界となる移動量

支承の変形能力と同程度とする(ゴム支承・タイプ A の場合:許容せん断ひずみ 150% に相当する変形量)。ジョイントプロテクターの機能を兼ねる場合は、伸縮装置の移動量とする。

④緩衝材の必要性

落橋防止構造よりも対象地震動は小さく、先行して機能を発揮するものであるが、緩衝材の設置が望ましいと考えられる。

2.2.5 段差防止構造

大地震の発生後において住民の緊急避難や緊急車両の通行をできる限り可能とするためのものであり、路面に車両の通行が困難となる段差が発生するのを防止するために設置されるのが段差防止構造である。特に、支承高が大きい鋼製支承などには設置することが望ましい^{2.1),2.2)}。

①段差防止構造の構造形式

(1)予備のゴム支承

(2)コンクリート構造による台座

これに代用がきく場合は、別途に設置せず橋脚天端の煩雑さを避けるのがよい。

②段差防止構造に要求される性能

支承が破損した場合でも上部構造を適切な高さに支持できる構造とする。

(1)対象地震動

想定外地震動（保有水平耐力レベル以上）。

(2)設計地震力

規定はない。上部構造を支えればよく、地震による慣性力（水平方向に設計地震力）を考慮する必要はない。

(3)移動量

一般に、被災後の路面の沈下量が5～10cm程度以下であれば、地震直後の緊急車両の通行に致命的な影響を与えないと考えられているので、路線の性質によって制限値を定めるものとする（但し、桁端部及び掛け違い部のみとする）。

(4)緩衝材の必要性

支承破損後、桁が橋座面に落ちるのを支持する構造であり、その衝撃を緩和するために緩衝材が必要であると考えられる。

2.3 落橋防止システムの被害

本節では近年に起きた落橋防止システムの必要性が考えられる被害事例を紹介していく。中でも、特に兵庫県南部地震での被害について詳しく説明する。

2.3.1 落橋事例

落橋事例の発生した地震を以下に挙げる。

1891年10月28日	濃尾地震	1978年6月12日	宮城県沖地震
1923年9月1日	関東大震災	1989年10月17日	ロマプリータ地震
1946年12月21日	南海地震	1995年1月17日	兵庫県南部地震
1948年6月28日	福井地震	1999年9月21日	集集地震
1964年6月16日	新潟地震		

濃尾地震から新潟地震までの落橋の原因は橋脚本体の脆弱さによる倒壊や地盤の液状化による基礎の過大な変位として考えられる。これらの被害を受けて耐震設計基準が見直され、橋脚本体や基礎工の耐震強度が高くなった。下部工の被害は減少したものの、支承の損壊に伴って上部構造の相対変位が発生し、桁が下部構造から逸脱して落橋するという被害が生じるようになってきた。桁間連結装置を設置しているにも関わらず、それ自体も破壊され落橋に至るケースも兵庫県南部地震では見受けられた。また、集集地震の落橋は特殊で、活断層が支間に発生したために生じた。これら個々の落橋事例について紹介していくこととする。

①濃尾地震

地震の規模：M=8.0

橋梁名：枇杷島橋，長良川鉄橋

落橋原因：橋脚の倒壊



(A) 枇杷島橋の被害



(B) 長良川鉄橋の被害

図 2.3 濃尾地震での被害^{2.2)}

②関東大震災

地震の規模：M=7.9

橋梁名：豊国橋

落橋原因：橋脚が2~8° 流心方向に傾斜

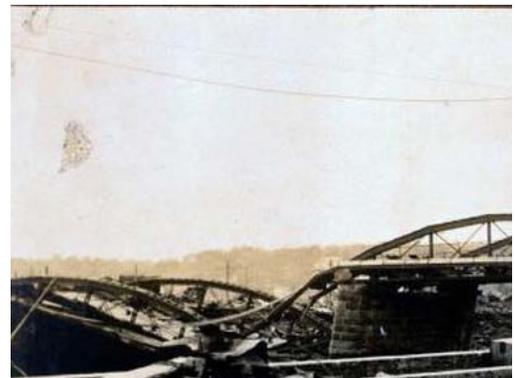
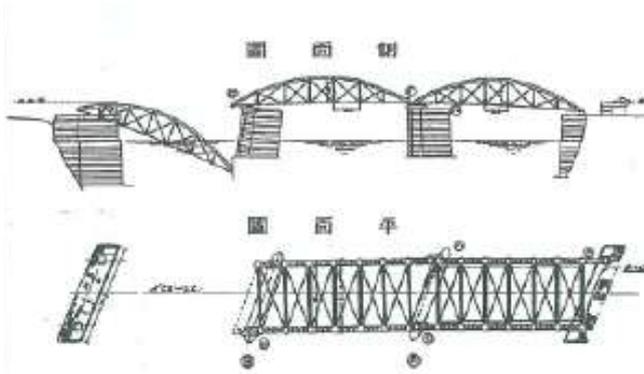


図 2.4 関東大震災での被害^{2.2)}

③南海地震

地震の規模：M=8.0

橋梁名：四万十川橋

落橋原因：落ちた部分の橋脚は下部で大きな口をあけ，落ちない部分及び T 型橋脚には全て亀裂が生じていた。



(A) 四万十川橋全体での被害の様子



(B) 落橋の様子

図 2.5 南海地震での被害^{2.2)}

④福井地震

地震の規模：M=7.1

橋梁名：三等橋，丸頭竜橋，中角橋

落橋原因：下部構造の被害，特にその根入れ不足が原因



図 2.6 福井地震での被害(中角橋)^{2.2)}

⑤新潟地震

地震の規模：M=7.5

橋梁名：新潟駅東跨線橋，昭和大橋

落橋原因：震災前後の航空写真より求めた地盤の永久変位分布を見ると，最大2m程度生じたことがわかった．基礎のRC杭も曲げ塑性変形により，液状化の発生に起因する地盤全体の変位が落橋の主要因と考えられる．



(A) 新潟駅東跨線橋の被害



(B) 昭和大橋の被害

図 2.7 新潟地震での被害^{2.2)}

⑥宮城県沖地震

地震の規模：M=7.4

橋梁名：錦桜橋

落橋原因：支承の破損により受桁が最大55cm移動した．ゲルバー桁部1径間のみ落橋した．他の支承もほとんど破損し桁移動が生じている．

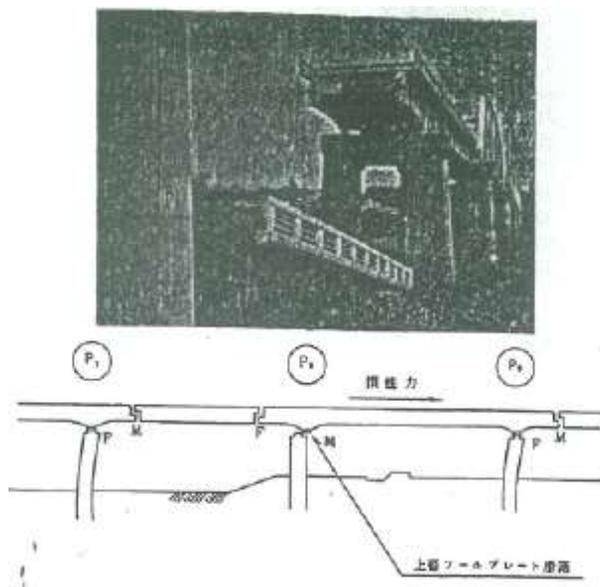


図 2.8 宮城県沖地震での被害^{2.2)}

⑦ ロマプリータ地震

地震の規模：M=7.1

橋梁名：ベイブリッジ

落橋原因：桁受けの長さが 13cm しかなかった。支承連結ボルトの破断，落橋防止構造の変形。



図 2.9 ロマプリータ地震での被害^{2.2)}

⑧ 兵庫県南部地震

地震の規模：M=7.2

橋梁名：阪神高速 3 号神戸線

落橋原因：振動による支承の損壊に続く，主桁の玉突き衝突による桁の過大な移動

橋梁名：国道 171 号門戸高架橋

落橋原因：橋脚の倒壊



図 2.10 兵庫県南部地震による被害①^{2.2)}



図 2.11 兵庫県南部地震による被害②^{2.2)}

⑨集集地震

地震の規模：M=7.5

橋梁名：卑豊橋

落橋原因：基礎の近傍に断層が現れ、ケーソン基礎が転倒した。

隆起 7m. 右ズレ 2~4m

落橋防止構造も破壊。

橋梁名：石圍橋

落橋原因：左岸側橋台と橋脚との間になんらかの地盤変状（断層活動に伴う地表面の段差の発生と考えられる）



図 2.12 集集地震による被害①^{2.2)}



図 2.13 集集地震による被害②^{2.2)}

2.3.2 兵庫県南部地震における落橋防止構造の被害

兵庫県南部地震での被害は、以前の耐震設計に大きな衝撃を与えた。本地震ではこれまで想定していた地震のレベルをはるかに超えており、その時点での落橋防止装置の性能では落橋を完全に防止することができなかった。このことを踏まえて、落橋防止装置のさらなる高性能化，高機能化の必要になり、種々の研究開発が行われている。

本節では兵庫県南部地震での落橋被害の中でも特に本研究と結びつきの深い、落橋防止構造の損壊が原因で落橋に至ったケースについてまとめた。これらの被害から落橋防止構造の高性能化，高機能化が必要であることが分かる。

2.3.3 落橋防止構造の被害

兵庫県南部地震では落橋防止構造の一端である桁間連結装置が大きな被害を被っている。桁間連結装置については、2.2.3 節の落橋防止構造の部分で解説した。改訂前の道路橋示方書V（平成2年2月）により設計された落橋防止構造は以下に示す式 2.7 で基準となる設計地震力を算出している。

$$HR = 2.0 \times kh \times Rd \quad \text{式 2.7}$$

ここで、 Rd は上部構造の死荷重反力、 kh は震度法に用いる設計水平震度である。桁間連結装置の移動可能量は以下の式 2.8 で与えられる。

$$U_j = U_s + 10 \text{ (mm)} \quad \text{式 2.8}$$

ここで、 U_j は桁間連結装置の移動可能量、 U_s は支承の移動可能量である。以上の設計法における問題として、以下のことが挙げられる。

- 静的な強度の応力度照査しか行っていない。
- 各部のどこが弱点とするかの優先順位を考えていない。
- 衝撃的な荷重が作用した。
- 橋軸直角方向の相対変位差により、曲げモーメントが働いた。

兵庫県南部地震の被害を受けて道路橋示方書V（平成8年12月）では新たに以下のことを規定した。

- 設計地震力 $HF = 1.5 \times Rd$ と増大。
- 大きな設計移動量の確保。
- 橋軸直角方向への移動も考慮する。
- 衝撃的な地震力を緩和できること。

図 2.14 から図 2.16 に桁間連結装置の被害状況を示す. 連結ピンの破損, 連結板取り付け金具の破損, 連結板本体の破損の 3 種類に分類しており, とともに落橋に直接繋がる被害である.



図 2.14 桁間連結装置の被害 (ピンの破損) ^{2.2)}



図 2.15 桁間連結装置の被害 (取り付け金具の破損) ^{2.2)}



図 2.16 桁間連結装置の被害 (連結板の破損) ^{2.2)}

2.3.4 落橋防止構造に求められる働き

現在の道路橋示方書における要求性能は「想定しきれない破壊」に対するものであるから、具体的な落橋防止構造の設計水平力は、「想定できない」はずである。ここでは設計水平力という数値にこだわらず、過去の落橋事例から落橋の形態と、その大まかな原因と対策、さらには落橋防止システムに求められる働きを表 2.1 に示すように分類した。

表 2.1 の落橋防止システムに求められる働きから、「緩衝型」落橋防止システム（緩衝材をもつ落橋防止システム）が求められる。緩衝材に要求される機能として以下の 3 つが挙げられる。

- ①衝突速度の緩和による衝突力の減少，落橋防止構造への作用力の低減。
- ②桁のぶら下がり状態に至る落橋時の衝撃エネルギー吸収。
- ③桁間衝突における衝撃エネルギー吸収。

表 2.1 落橋事例から落橋防止システムに求められる働き^{2.2)}

落橋の基本モード		主な原因	落橋防止対策	落橋防止システムに求められる働き
上部工破壊モード		上部工の耐力不足	上部工の補強 免震化	—
狭義の落橋モード (上部工の橋脚からの逸脱)		桁間の玉突き衝突	桁遊間の拡大	桁間衝突の衝撃吸収
		支承の損壊	支承の補強	移動制限(桁かかり長でおさめる)
		桁かかり長不足	桁かかり長の拡大 支承の補強	桁のぶら下がり
下部工破壊モード	橋脚の崩壊	柱の耐力不足	柱の補強 免震化	—
		基礎の耐力不足	基礎の補強 免震化	—
	基礎地盤の変形による 基礎の傾斜・移動	液状化による流動力に対する耐力不足	基礎の補強 地盤改良 桁かかり長の拡大	移動制限(桁かかり長でおさめる) 桁のぶら下がり
		断層による地盤変形	長スパン化 桁かかり長の拡大	

2.4 落橋防止システムの作動シナリオ

本節では落橋の危険が生じるレベルの地震が生じた際に、落橋防止システムがどのように作動することを想定しているかを解説していく。最初に、想定される基本的な落橋モードを紹介し、その時に落橋防止システムがどのように作動することが理想なのかを述べる。次に、落橋防止システムが理想的に作動せず、落橋に至るケースの落橋防止構造の要素について考察する。

2.4.1 落橋モード

落橋が生じるケースとして、図 2.17 に示す 3 つのモードが考えられる。上部工破壊モードは、桁間衝突等が生じた結果、過大な外力が上部工に作用し、そのことによって損傷、落橋へとつながると考えられる。下部工破壊モードは、ジョイントプロテクターや支承の強度が強すぎたために保耐法レベルを超えても破壊せずに、過大な力が下部工に作用して損傷、落橋へと繋がると考えられる。ジョイントプロテクターとは伸縮装置を補完するためのもので、上部工と下部工の変位を抑制するものである。狭義落橋モードは、落橋防止構造が正常に作動せずにけたかかり長を超える相対変位が生じて、上部工が下部工から脱落し、宙づりになったり落橋に至ったりするケースのことである。これらの上部工破壊モード、下部工破壊モード、狭義落橋モードのそれぞれについて、防止策を以下に示す。

①上部工破壊モード

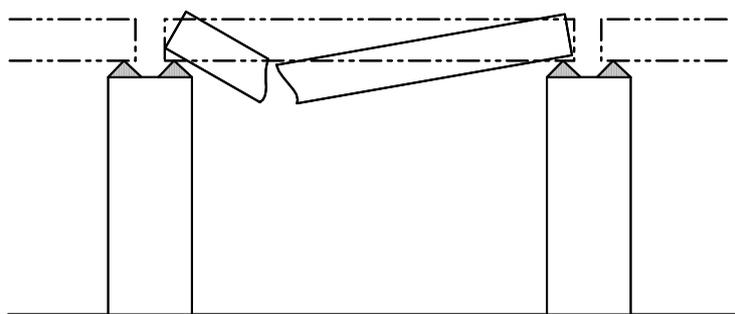
- (1)上部工に十分な強度をもたせる。
- (2)桁間衝突現象の回避。
- (3)桁間衝撃の緩和。
- (4)桁間衝突における緩衝作用をコントロールして落橋を防止。

②下部工破壊モード

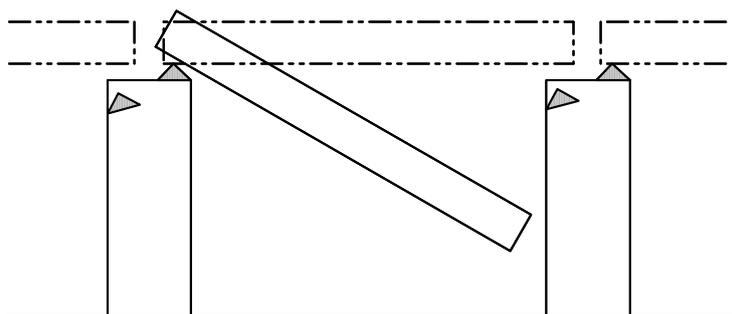
- (1)ジョイントプロテクターや支承を過度に安全側に設計しない。
- (2)倒れた後も桁と橋脚を拘束するような倒れ方の回避。

③狭義落橋モード

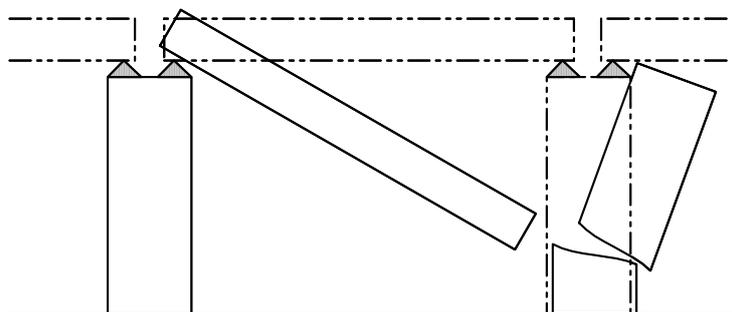
- (1)落橋防止構造が作動し始める時期が支承の破壊と同時になるようにする。
- (2)衝突力が橋脚に伝わるため、落橋防止システムに緩衝効果をもたせる。



上部工破壊モード



狭義落橋モード



下部工破壊モード

図 2.17 落橋の基本モード^{2.2)}

2.4.2 落橋防止システムの作動

落橋防止システムの理想的な作動は図 2.18 に示す。地震を受けて橋梁が示す挙動に応じてそれぞれの要素が機能する。ここで重要なのは機能を開始する時期だけではなく、それぞれの要素が破壊するタイミングも重要となる。このように一連のシステムとして落橋の防止を図っている。

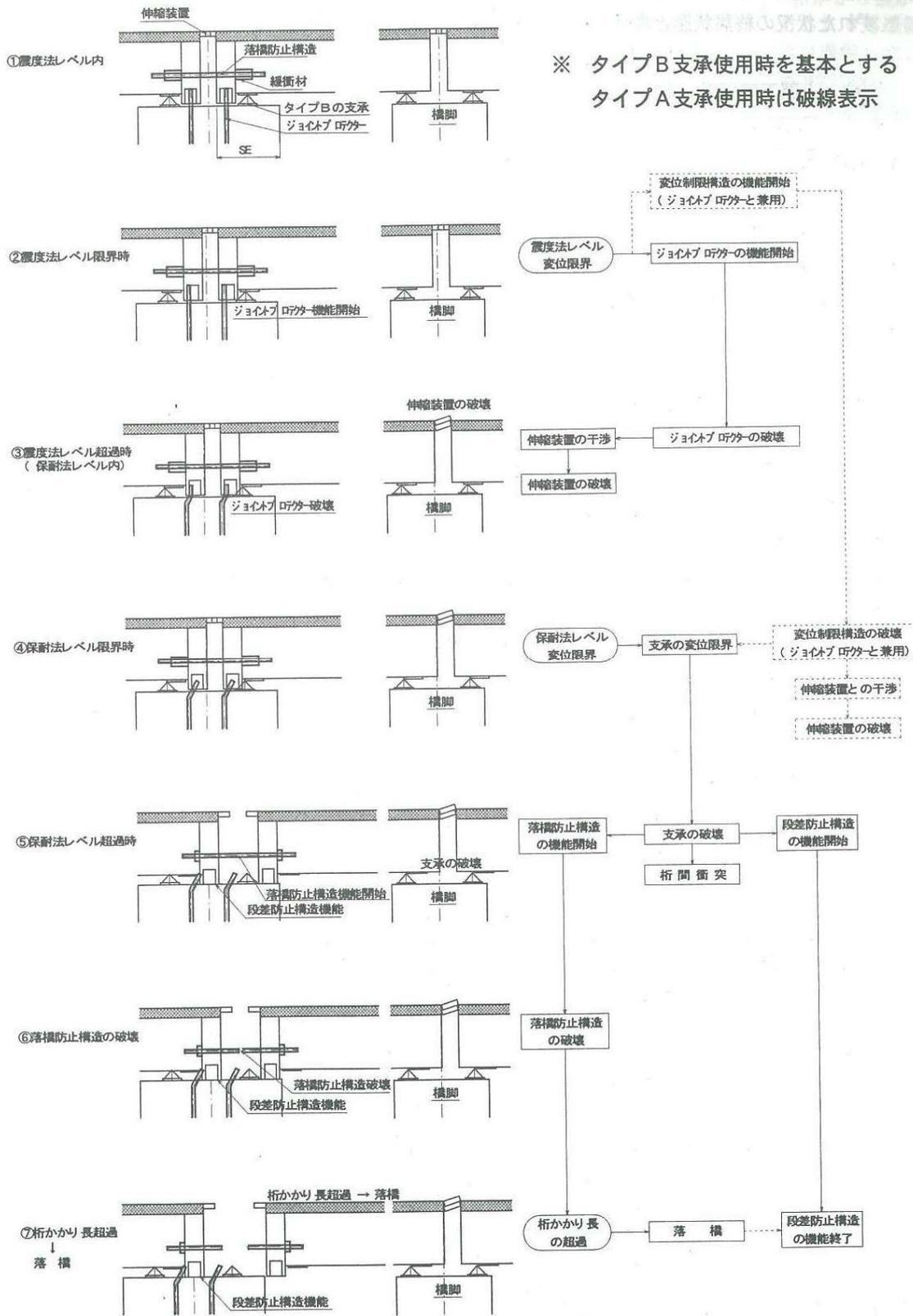


図 2.18 落橋防止システムの理想的な作動^{2.2)}

2.4.3 落橋防止構造が正常に作動せずに落橋に至るケース

落橋防止システムが理想通りに作動せずに落橋に至るケースがある。その中でも落橋防止構造の作動に着目し、それらの内容を表 2.2 に表記する。

表 2.2 落橋防止構造が作動せずに落橋が発生する条件^{2.2)}

遊間の距離	落橋防止構造の強度	落橋防止構造の影響	備考
短い	弱い	支承が破壊する前に、落橋防止構造が機能する。強度が足りない場合、保耐法レベル限界前に落橋防止構造と支承が連続して破壊し、落橋する可能性がある。	落橋防止構造の強度不足は致命的な設計のミスである。
	強い	支承が破壊する前に落橋防止構造が機能するが、落橋防止シナリオを逸脱することはない。	
長い	弱い	落橋防止構造が機能する前に桁かかり長をオーバーして橋脚から脱落する可能性がある。この場合、桁はぶら下がり状態となるが、強度が足りないと落橋防止構造が破壊し、落橋する可能性がある。	落橋防止構造の強度不足や、桁かかり長さをオーバーするまで落橋防止構造が機能しないなどは致命的な設計ミスである。
	強い	落橋防止構造が機能する前に桁かかり長をオーバーし橋脚から脱落する可能性がある。この場合、桁はぶら下がり状態となるが、落橋には至らない。	桁かかり長さをオーバーするまで落橋防止構造が機能しないのは致命的な設計ミスである。

2.5 落橋防止用緩衝材

落橋防止用緩衝材は本研究に関連する落橋防止システムの1つの要素である。緩衝材は、兵庫県南部地震以降、高架橋を構成する主要部材のひとつとして考えられる重要度の高いものとなっている。本節では緩衝材の必要性、役割、要求される機能、そしてどのような形式のものがあるかについて示していく。

2.5.1 衝突力低減効果とエネルギー吸収性

地震発生時に想定される桁同士、桁と橋台、桁と落橋防止装置の間で発生する衝突は、衝撃的な現象として扱うことができる。「衝撃」とは、当初離れた位置にある二つ、あるいはそれ以上の物体が瞬間的に衝突することである。

二つの物体の衝突開始（接触）までに、運動する物体が持っているエネルギーは、**図 2.19(A)**に示すように、衝突によって生じる衝突力と、衝突している時間（接触している時間）の積である力積に変換され、物体のひずみエネルギーとなる。したがって、衝突においては二つの物体が衝突している時間が重要である。衝突時の応答は、作用する衝突力が同じでも衝突する物体の剛性、質量、大きさなどによって、その物体に発生する応力やひずみは異なる。

兵庫県南部地震の際、橋梁で発生した衝突は、鋼材のような剛性の高い材料同士の衝突であり、衝突している時間は非常に短い。このため、大きな衝突力が発生し、落橋の原因となった。このことから、落橋防止装置には衝突力を緩和する目的で剛性の低いゴムなどの緩衝材が有効といわれている。剛性の低い材料の場合、**図 2.19(B)**に示すように衝突する時間が長いため発生する衝突力は小さくなる。ゆえにここで呼ばれる「衝突力低減効果」とは、剛性の低い材料を介して剛性の高い材料を衝突させることにより、衝突している時間（接触している時間）を長くして発生する衝突力を小さくする効果のことを言う。現在では、衝突後の衝突物体の運動について着目した、衝突エネルギー吸収効果も考慮にいった設計が提案されている。

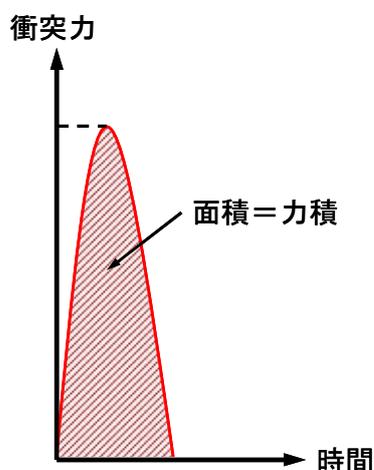


図 2.19(A) 力積

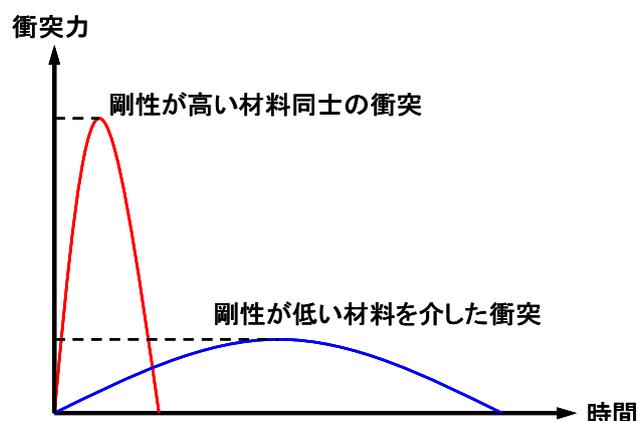


図 2.19(B) 衝突時間と衝突力

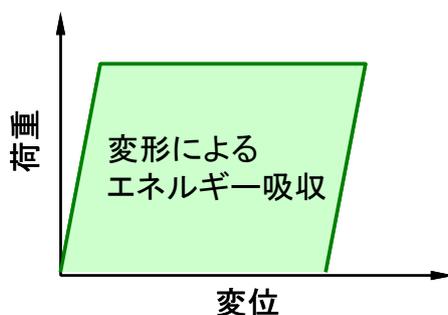


図 2.20 変形によるエネルギーの吸収(鋼材の場合)

図 2.21 に示すように、衝突を単純にモデル化して、固定物に剛性の低い材料（緩衝材）を取り付けた場合を想定する（ストッパー式の落橋防止装置にあたる）。一般に、衝突においてエネルギー保存則は成立しないが、衝突時間内に外力が作用しなければ、ニュートンの第 2 法則より力積と運動量の関係式が成り立つ。式 2.9 に示すように質点の運動量の時間変化率は、その質点に作用している力に等しい。式 2.9 を力と運動量に分解して時間で積分すると式 2.10 になる。式 2.10 は、質点に作用した力積と衝突前後の運動量が等しいことを示している。

$$F = m \frac{dv}{dt} = \frac{dp}{dt} \quad \text{式 2.9}$$

$$\int F dt = \int dp \quad \text{式 2.10}$$

ここで、 F は質点に作用する力、 m は質点の質量、 v は質点の速度、 t は時刻、 P は運動量 ($P=mv$)、 $\int F dt$ は力積、 $\int dp$ は運動量の変化量である。

したがって、衝突に力積と運動量の関係式を適用すると、式 2.11 に示されるように衝突される側の剛性に関係なく衝突前後の衝突物の速度によって、力積の大きさが決定される。つまり、衝突前後の速度が等しい場合に力積が最大となり、衝突後の跳ね返りの速度が小さいほど力積が小さくなる。言い換えると、衝突物が衝突後に持つ運動エネルギーが小さくなるほど力積が小さくなるといえる。

$$\int_{\Delta t} F dt = mv_1 - mv_2 \quad \text{式 2.11}$$

ここで、 $\int_{\Delta t} F dt$ は衝突力による力積、 Δt は衝突力の作用時間、 m は衝突物の質量、 v_1 は衝突前の衝突物の速度、 v_2 は衝突後の衝突物の速度である。このことから、緩衝材が桁などの衝突物の持つ運動エネルギーを吸収しない場合、桁は衝突後も衝突前の速度で運動することになり、衝突後の桁の運動を抑制できないため、落橋に至る可能性を軽減することは難しい。また、図 2.21 に示すような衝突において、運動エネルギーが吸収されたとすると、吸収された運動エネルギー ΔE は、衝突物の衝突前後の速度を用いて式 2.12 で表される。

$$\Delta E = \frac{1}{2}mv_1^2 - \frac{1}{2}mv_2^2 \quad \text{式 2.12}$$

以上より，緩衝材には衝突物に比べて剛性の低い材料を用いる必要があり，これらを介して衝突をさせることが重要である．また，緩衝材に求められる性能として，衝突している時間を長くさせることにより，発生する衝突力を低減させる「衝突力の低減効果」と，衝突後の衝突物の運動エネルギーを吸収及び低減させ，力積を小さくする「エネルギー吸収効果」の二つが考えられる．

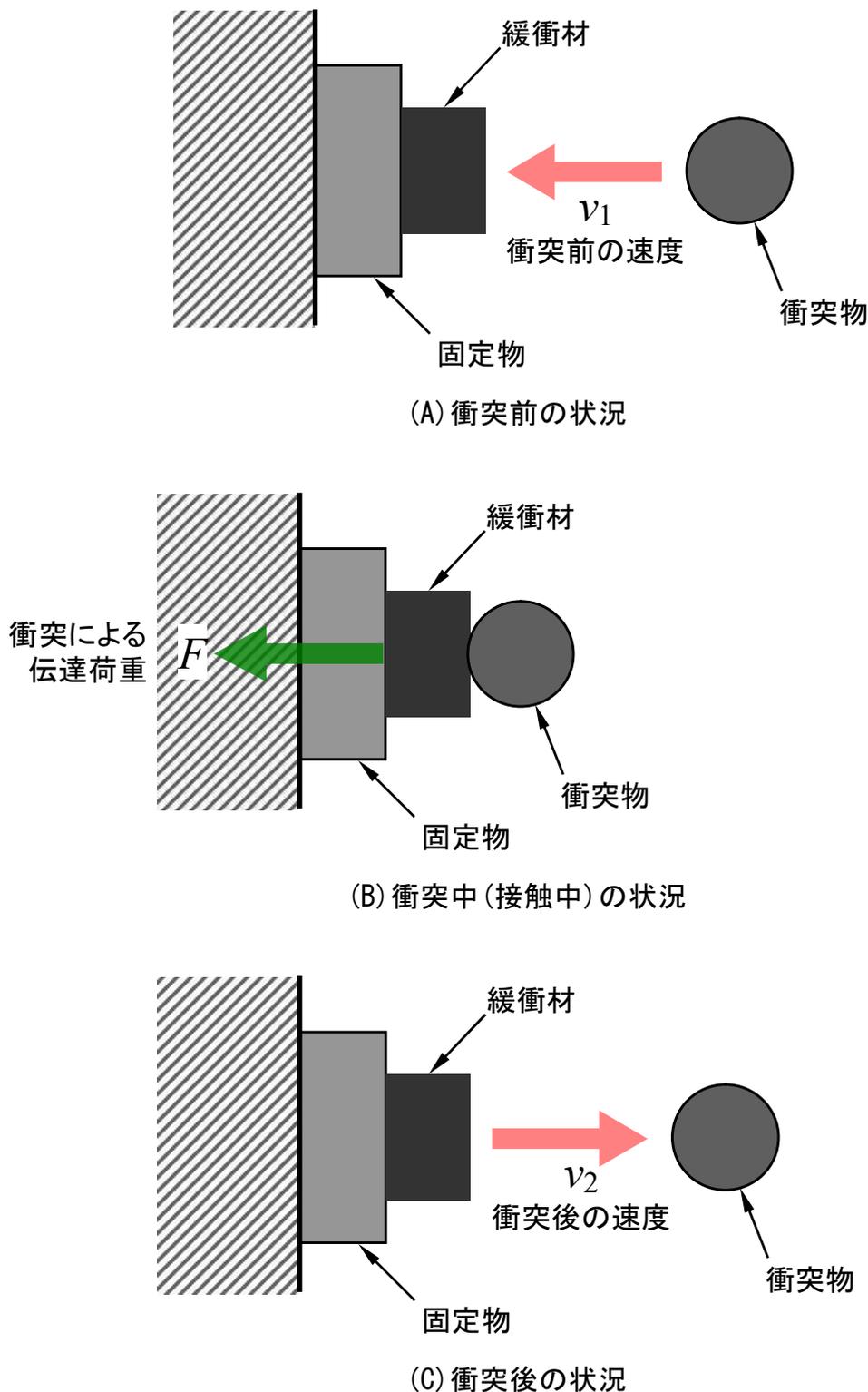


図 2.21 衝突のモデル化

2.5.2 緩衝材の役割

緩衝材の役割を大きく分けると、次に挙げる①と②がある。

①瞬間的に作用する上部構造の運動エネルギーを吸収する

緩衝材は地震力によって運動する上部構造の運動エネルギーを吸収する必要がある。上部構造の運動エネルギーを吸収しなければ、桁の運動は抑制されず、落橋に至る可能性がある。緩衝材を設置するスペースは狭小である場合が多いため、緩衝材には高いレベルのエネルギー吸収性能が要求される。

②瞬間的に作用する衝突力を低減する

緩衝材を設置する必要がある隣接桁間、桁と橋台の間での衝突や落橋防止装置への瞬間的な衝突力を低減させる必要がある。低減される衝突力は、許容される応力レベル以下でなければならない。

上記の①と②は緩衝材に求められる大きな役割である。これら以外に、③緩衝材ヒューズ論という考えがある。

③緩衝材ヒューズ論^{2,2)}

緩衝材の供用期間中に発生する確率の高い中小規模の地震、発生する確率の高い大規模地震、この二種類の地震に対して両方対応できる緩衝材を設置できることが望ましい。大規模地震にのみ対応したものでは、中小地震が生じるたびに補修が大掛かりな補修が必要となり、コスト増を招いてしまう。逆に中小地震に対応を合わせると、大地震では落橋等の被害が予想される。ここで2段階設計法の適用が考えられるのである。「支承ヒューズ論」の考え方では、地震がある程度以上になったら固定支承が破壊し、可動支承となる。これにより、上部構造の運動エネルギーを吸収でき、振動を抑制できる。この考え方を緩衝材に当てはめることができる。緩衝材の降伏点を明確にし、大規模地震時には降伏後のエネルギー吸収性能によって他の構成部材の損傷を防ぐ。中小地震においては降伏しないような設計をするというものである。

2.5.3 緩衝材に要求される機能

前節では緩衝材の役割について述べた。それらのことを踏まえると、緩衝材に要求される性能として、次に挙げるようなものがある。

①衝突力の低減

落橋防止装置及び落橋防止システム用緩衝材は、地震時に想定される隣接桁間、桁と橋台間の衝突及びこの間に設けられた落橋防止装置への衝撃的な衝突力を低減させる必要がある。また、低減された衝突力は、許容される応力レベル（構造物に着目した応力レベルもしくは、落橋防止システム用緩衝材の性能に着目した応力レベル）以下にしなければならない。

$$H_{max} < 1.5R_d < F_p \quad \text{式 2.13}$$

ここで、 F_p は落橋防止装置の最大耐力、 R_d は上部構造の死荷重反力、 H_{max} は衝突力が作用したときの緩衝材の最大発生荷重である。式 2.13 より、落橋防止装置の最大耐力は、最低限、桁の死荷重反力を 1.5 倍した設計地震力の値を満足しなければならない。また、緩衝材によって低減された衝突力は、落橋防止装置もしくは上部構造の設計強度以下（桁の死荷重反力を 1.5 倍した設計地震力の値以下）に設定する必要があるといえる。

②上部構造（桁）の運動エネルギーの吸収

落橋防止装置及び落橋防止システム用緩衝材は、地震力によって運動する上部構造（桁）の運動エネルギーを吸収する必要がある。また、設置スペースが狭小であることを考慮すると、落橋防止装置及び落橋防止システム用緩衝材には変形性能と高いエネルギー吸収性能を保障するものが望ましいと考えられる。

$$E = \frac{W \cdot V^2}{2g} < E_s = \sum E_i \quad \text{式 2.14}$$

ここで、 E は上部構造の最大変位速度から換算される運動エネルギー量、 W は落橋防止システムの上部工分担重量、 V は上部構造の最大応答速度、 g は重力加速度、 E_s はシステム全体で吸収できるエネルギーの総量、 E_i は落橋防止装置および落橋防止システム用緩衝材 1 個の吸収エネルギー量である。

式 2.14 より、落橋防止装置もしくは落橋防止システム用緩衝材が確実に上部構造の運動エネルギーを吸収するだけのエネルギー吸収性能を有することが重要であると考えられ、落橋防止システム用緩衝材のエネルギー吸収性能を明確にする必要がある。システム全体で考えると支承や複数の落橋防止システム用緩衝材を取り付けた落橋防止装置を設置する場合を考慮して、個々の落橋防止装置に対し、吸収エネルギーの分担率を明確にさせる必要があるといえる。

③桁かかり長に達するまでの運動制限

落橋防止装置および落橋防止システム用緩衝材は、地震によって、上部構造が桁かかり長に達するような運動を制限する必要がある。

$$S_E > \sum S \quad \text{式 2.15}$$

ここで、 S_E は桁かかり長、 $\sum S$ は落橋防止システム用緩衝材を取り付けた落橋防止装置の変形量である。

式 2.15 より、落橋防止システム用緩衝材を取り付けた落橋防止装置の変形量は、桁かかり長以下に設定しなければ、落橋防止システム用緩衝材が機能を発揮する以前に落橋する可能性がある。ここで、複数個の落橋防止装置を設置した場合、個々の限界変位量から計算される総合的な変形量は桁かかり長以下に設定されるべきであるといえる。

2.5.4 緩衝材の形式

落橋防止用緩衝材の形式には図 2.22 (A), 図 2.22 (B) のようなものがある。桁同士、桁と橋台を連結させることによって引張側にも相対変位を生じさせないようにする連結方式、桁と桁の間、または桁と橋台間に設置することによって衝突を緩和し、落橋に至る相対変位や上・下部構造またはその他の落橋防止構造の破壊を防ぐことを目的とするストッパー式の二種類に大きく分けることができる。本研究では主に後者を対象としている。

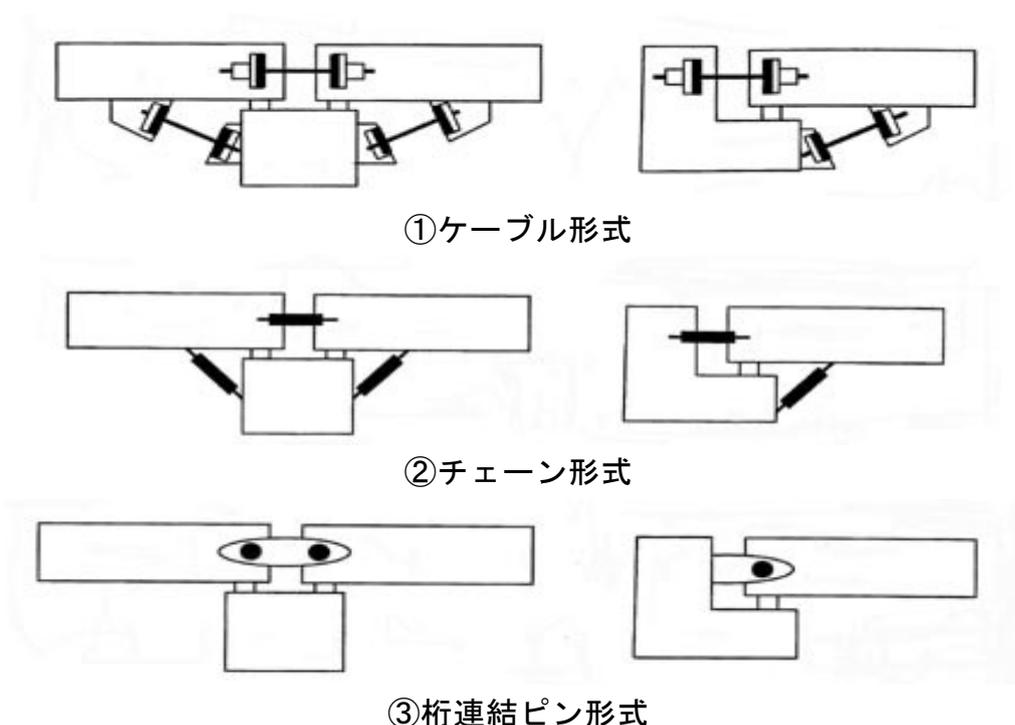


図 2.22 (A) 連結方式の緩衝材^{2,2)}

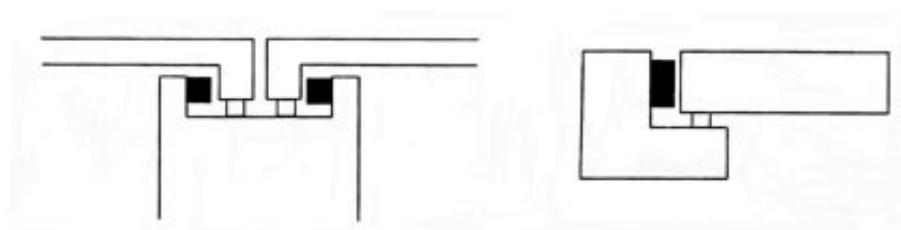


図 2.22 (B) ストッパー式の緩衝材^{2,2)}

連結方式

①ケーブル形式

隣接する桁間及び桁と橋台間をケーブル式の落橋防止装置で連結する方式である。一般に、ケーブルなどに作用する衝撃的な力を緩和するためにゴム製緩衝材が用いられている。この装置は、ケーブルと分離されたもので、ゴム本来の圧縮ばねを利用し、衝突力を緩和するものである。最終的には、ケーブルの引張強度にて落橋を防止する構造となる。

②チェーン形式

隣接する桁間及び桁と橋台間をチェーン式の落橋防止装置で連結する方式である。一般に、チェーンなどに作用する衝撃的な力を緩和するためにゴム製緩衝材が用いられている。この装置は、弛緩状態のチェーンとゴムを一体化した構造とし、チェーンがゴムの変形を拘束するためゴムの剛性を向上させ、チェーンの作動時から降伏状態までに衝撃的に作用する力を緩和させる。なお、最終的にはチェーンの引張強度とチェーンの塑性変形より落橋を防止する。

③桁連結ピン形式

隣接する桁間及び桁と橋台間を桁連結ピン式の落橋防止装置で連結する方式である。桁連結板に作用する衝撃的な力を緩和するために繊維補強ゴム製緩衝材を取り付けたゴム緩衝ピンが用いられている。この装置は、連結ピンと一体化した繊維補強ゴムが連結ピンと桁連結板との剛性のバランスをとり、瞬間的な力が作用した場合の桁連結板への応力集中を緩和し、連結板の延性を高めるようにしている。すなわち、ゴム緩衝ピンにより荷重を低減させ、桁連結板にて落橋を防止する。

④ストッパー式

桁と橋台間及び落橋防止装置としての落橋防止壁に取り付けられ、主に落橋防止システム用緩衝材の圧縮変形特性を利用して、上部構造と橋台もしくは落橋防止壁との衝突が生じた際の衝突力を低減する効果に加え、上部構造の運動エネルギーを吸収する効果を期待したものである。落橋防止システム用緩衝材としては、通常のリニアゴムに加え、高減衰ゴム、繊維補強ゴム、FRP、熱可塑性エストラマー等を使用した各種の構造がある。

2.5.5 緩衝材の分類

落橋防止用緩衝材を力学的，性能・機能に分類すると以下のようなになる。

①力学的分類

(1)ひずみ硬化型の荷重-変位関係を示す緩衝材

圧縮初期の荷重が小さく，変形（ひずみ）が進行するに伴い荷重が急激に増加する材料．一般にゴムに代表される荷重-変位関係を有する緩衝材を示す．

(2)弾塑性型の荷重-変位関係を示す緩衝材

荷重-変位関係において，明確な変曲点（降伏点）が存在し，変形が進行しても一定荷重を有する領域のある材料を指す．一般に鋼材料はこの特性を持っている．

それぞれの応力-ひずみ関係の型を図 2.23 に示す．落橋防止システム用緩衝材の力学特性は，作用する衝突速度の影響を受けると考えられるため，静的載荷実験の荷重-変位関係より分類している．

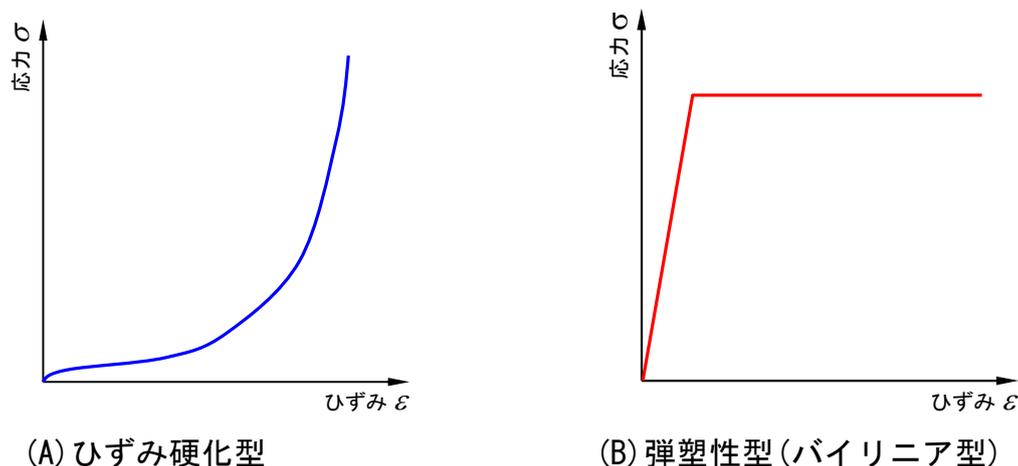


図 2.23 力学特性から分類できる緩衝材の荷重-変位関係図^{2.2)}

②性能・機能による分類

耐力（落橋防止装置の設計荷重），ストローク（設計荷重が作用したときの緩衝材の変位），落橋防止システムとしての適用（落橋防止構造および変位制限構造），落橋防止装置及び落橋防止システム用緩衝材の吸収エネルギー量での分類を行うことができる．

第3章

ゴム製緩衝材・ゴム支承に関する研究の紹介

第3章 ゴム製緩衝材・ゴム支承に関する研究の紹介

3.1 本章の内容

本章では兵庫県南部地震以降、盛んに行われている落橋防止構造及び、緩衝材に関する研究について、どのようなものがあるか紹介する。他の研究についての理解を深めることで、本研究の目的や必要性の位置付けが明確となる。また、他の研究の優位性や特徴を認識することも重要となる。特に、落橋防止構造に設置が推奨されている緩衝材を設けている文献を調査しており、本研究の参考としている。その中でも緩衝材として有望とされているゴムを用いた緩衝材に着目した研究を調査している。他の研究について5種類に分類していくつかを示す。

3.2 落橋防止構造が構造全体に及ぼす効果を追求している研究

主に落橋防止構造(緩衝材)を、高架橋を構成する一つの要素として考え、大地震時における落橋防止構造の高架橋全体への損傷低減効果に着目した研究である。

- ①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
- ②桁間衝突の影響に対するゴム製緩衝装置に有効性に関する実験的検討

3.3 落橋防止構造及び緩衝材の力学的挙動そのものに着目した研究

落橋防止構造及び緩衝材の力学的挙動そのものに着目した研究である。

- ①ゴム鋼併用型耐震緩衝装置の開発に関する研究
- ②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
- ③高面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
- ④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
- ⑤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
- ⑥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

3.4 ゴム製緩衝材の性能評価法・設計法に関する研究

ゴム製緩衝材の性能評価法、設計法に関する研究である。

- ①落橋防止用矩形状ゴム製緩衝材の性能評価法に関する基礎的考察
- ②落橋防止用矩形状ゴム緩衝材の設計法に関する一考察

3.5 ゴム製緩衝材・ゴム支承の温度特性に関する研究

周囲の温度による、ゴムの劣化速度や力学特性の変化に関する研究である。

- ①天然ゴム支承の低温耐候性に関する研究
- ②寒冷地気温変動下における高減衰ゴム支承材内部温度の応答確認実験及び数値解析

3.6 ゴム製緩衝材・ゴム支承の配合に関する研究

ゴムそのものの材料設計に関する研究で、ゴムの配合に関しての検討を行っている。

- ①フェライト混練高減衰積層ゴムの開発

3.2 落橋防止構造が構造全体に及ぼす効果に着目した研究

3.2.1 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

川島ら^{3.1)}は2連の5径間連続高架橋において桁間衝突用緩衝装置と桁間連結材を組み合わせて設置し、緩衝装置の効果について解析的研究を行った。構造物間の衝突やケーブル式桁間連結装置の効果については、既往の研究で検討されていたが、ゴム製の緩衝装置の効果を検討したものは存在しなかった。ゴム製緩衝装置の衝突低減効果を検討した先駆的な研究といえる。

解析に用いたゴム製緩衝装置は、別途に行ったゴムの繰り返し実験より得られた結果を用いて圧縮特性をモデル化している。圧縮特性はひずみ硬化型を示しており、比較のためにひずみ軟化型の圧縮特性をもつ緩衝装置についても解析検討している。また、エネルギー吸収性の有無を比較するために、緩衝装置の履歴曲線にエネルギー吸収性をもたせないものも検討している。

緩衝装置を設けた場合と設けない場合とで解析を行っており、桁中央部及び桁かけ違い部において最大応答加速度、桁間での衝突力が緩衝装置を設けた場合に大幅に低減できていることから、ゴム製緩衝装置による衝突力低減効果が示されている。エネルギー吸収性の点からみると、緩衝装置に生じる最大作用力は、エネルギー吸収性を持っているものの方が低減することができている。

ひずみ硬化型の場合の方が、大きな緩衝力を桁間に伝える。そのため桁同士の応答は均等化され、連続橋のように連結して応答する。このことから落橋の危険性は減少するとされる。

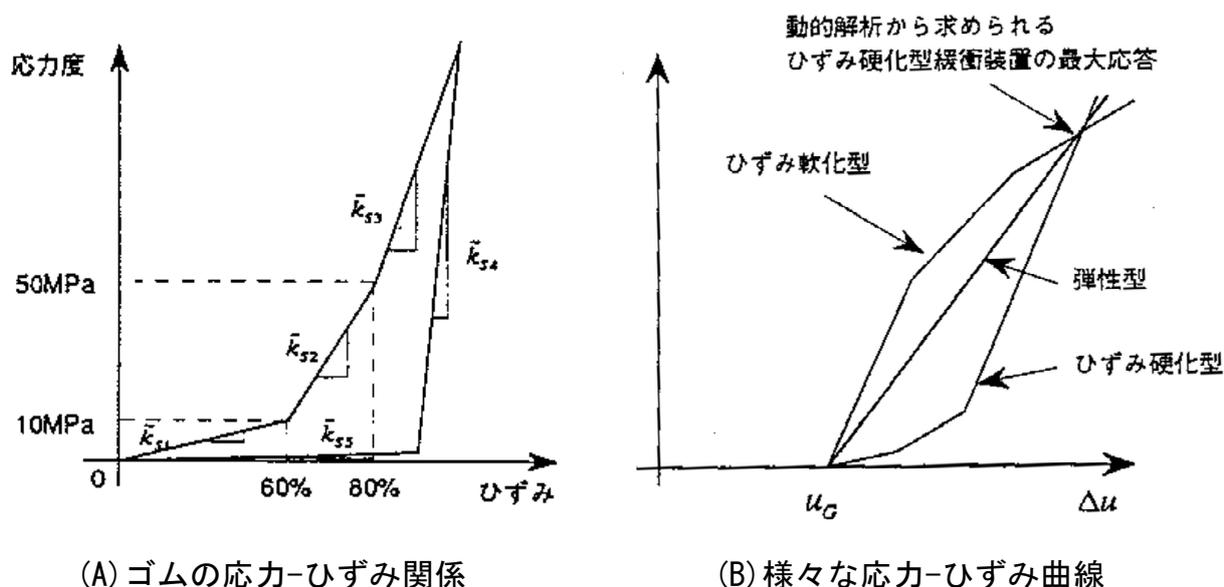


図 3.1 解析に用いる緩衝装置のモデル化^{3.1)}

3.2.2 桁間衝突の影響に対するゴム製緩衝装置の有効性に関する実験的検討

庄司ら^{3,2)}は振動台実験装置を用いて2連の桁橋と桁端部にゴム製緩衝装置を設置し、衝突力低減効果について検討を行った。桁間衝突の再現やゴム製の緩衝装置を設置した場合の衝突力低減効果の検討について、解析的に検討されているケースがほとんどで、実験的検討はほとんどない。振動台での実験であるため、解析の対象となっている実橋レベルの再現は可能ではないが、衝突力低減効果の点からみると十分に有意義な検討で、先駆的であると言える。

固有周期の異なる2連の桁橋に、兵庫県南部地震で観測された地震波をスケールダウンしたものを入力地震動として加震し、緩衝装置を設置した場合と設置しない場合とでその応答特性を比較している。緩衝装置は直方体のゴム材として、圧縮側に桁の相対変位が生じた場合、引張側に桁の相対変位が生じた場合の両方に設置されている。

結果としては、緩衝装置を設けることによって瞬間的に生じる（パルス状）応答加速度が低減されていることから、地震応答の低減効果が発揮されている。桁同士の平滑化（隣接する桁の応答変位が近づくこと）についても、緩衝装置を設置することによって進むことが分かり、このことから桁同士が連結され、あたかも一つの連続橋として応答する。これは緩衝装置が変位ストッパーとして機能するため、桁の応答変位を抑える上では望ましいとされている。この連結効果は、先に示した川島らが行った解析的検討と同じ現象が生じていることが分かる。

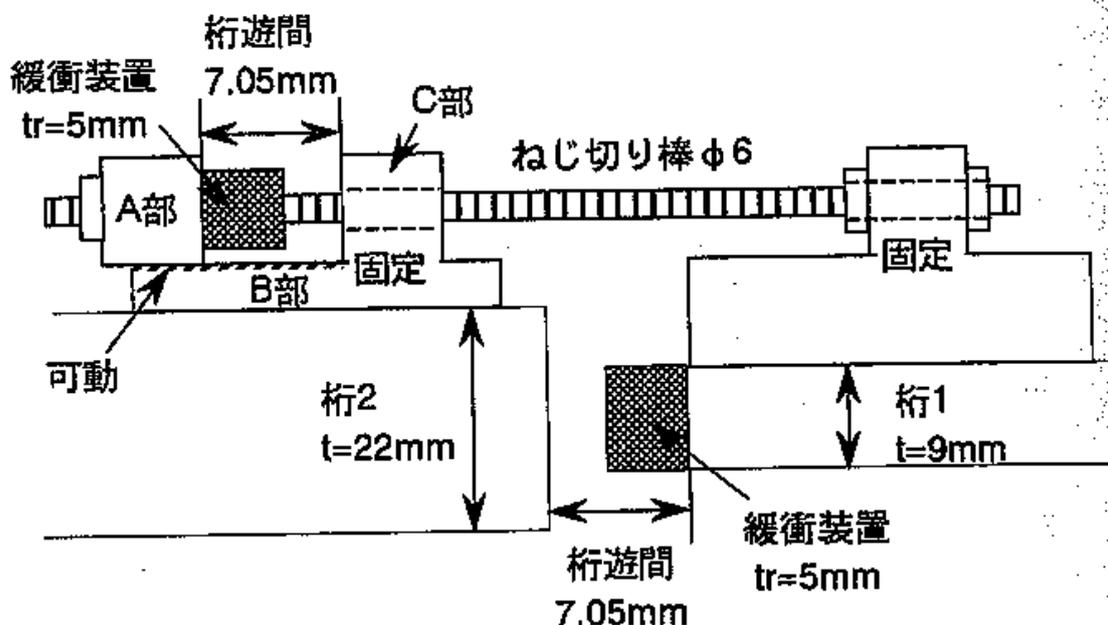


図 3.2 緩衝材の設置状況^{3,2)}

3.3 落橋防止構造及び緩衝材の力学的挙動に着目した研究

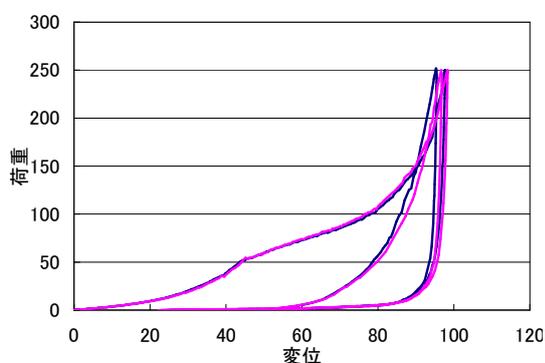
3.3.1 ゴム鋼併用型耐震緩衝装置の開発に関する研究

ゴム製の緩衝材より低価格で、省スペースでよりエネルギー吸収性に優れる市販の型鋼を緩衝材として用いることに着目している。種々の型鋼の中でエネルギー吸収性能が相対的に高い鋼管を緩衝材として用いることにし、緩衝装置を有する免震橋の動的解析によってその緩衝装置の有効性を立証している^{3.3)}。その結果、鋼管が緩衝材として優れていることが示されたものの、鋼管が完全に破壊した際に反力が上昇してしまうという欠点が指摘された。これにより、繰り返し衝突が生じた際に緩衝効果が得られなくなってしまう。皆川ら^{3.4)}は、この欠点を補うために、繰り返し衝突に対して安定した緩衝性・エネルギー吸収性があるゴムを鋼管に巻く形式のものを提案している。

ゴム鋼併用型緩衝材の衝撃低減効果や衝撃時のエネルギー吸収量を静的載荷実験により測定し、評価が行われている。これにより、優れたエネルギー吸収性を持つことを示し、鋼管を単独で緩衝材として使用するよりも耐衝撃性は優れることを示している。そして、ゴムが復元することから繰り返し衝突にも対応できることも示している。また、中小の地震ではゴム管のみでエネルギー吸収し、大地震では鋼管も併用してエネルギー吸収することから、2章で示した「緩衝材ヒューズ論」という二段階設計法としての働きが可能となる。



(A) ゴム鋼併用型緩衝材



(B) 荷重-変位関係

図 3.3 ゴム鋼併用型緩衝材に関する研究^{3.4)}

3.3.2 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

兵庫県南部地震レベルの地震に対しては、落橋防止装置によって落橋を防ぐことは困難であると考えており、より高い耐震性能をもつ落橋防止連結板装置等と併用して、それぞれの装置の破壊を想定した多段階な落橋防止システムの開発が望ましいとされている。しかし、既存の落橋防止装置の改修が困難な箇所も非常に多く、園田ら^{3.5)}は施工実績が多いメガネタイプの落橋防止用連結板装置の簡易な改良による耐震性能の向上を目指している。改良手段としては、鋼製の連結ピンの周囲に、緩衝材として高強度の積層繊維ゴムを巻く形式を提案している。そして、その効果について定性的・定量的な評価を行っている。

衝突力低減効果の観点からは剛性の低い材料特性が望ましいのに対して、衝撃的なエネルギーを吸収する効果については、大変形をする剛性の高いものが望ましいとされている。ゴムは鋼材に比べ、剛性が1/1000~1/10000と低く、衝撃エネルギーを吸収するにはあまりにも剛性が低いため、ゴムの中に高強度の繊維を埋め込む形式を選択し、ゴムの特性を有したまま、剛性と破断強度を向上させている。積層繊維ゴムの緒元によって、ゴムの剛性と破断強度は異なってくるため、2種類のものを用いている。そして、落錘式衝撃実験と高速破壊実験の2種類を行い、衝突力の低減効果と衝撃エネルギーの吸収性能について検討している。

結果としては、使用時レベルでは荷重分散効果と衝突力低減効果に優れており、終局時レベルにおいては限界吸収エネルギーの増大することが確認されている。

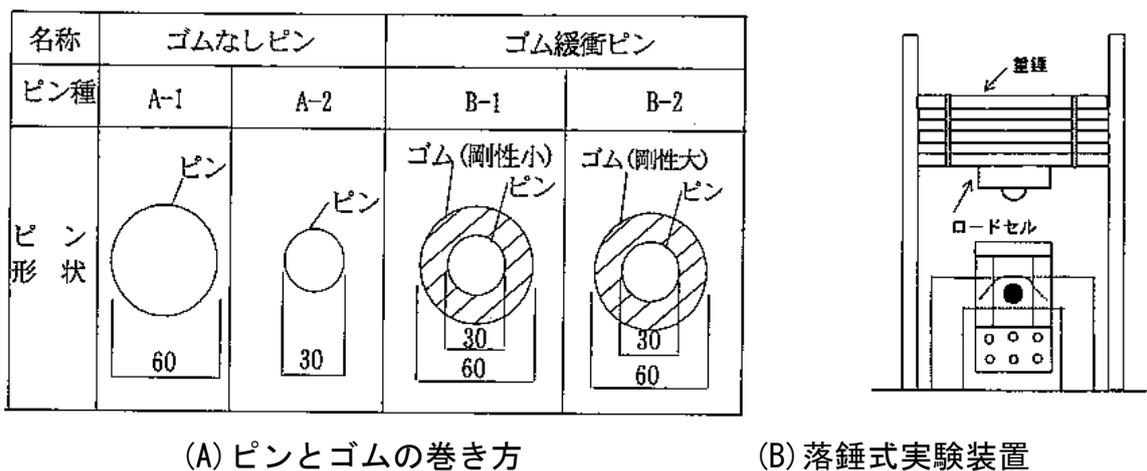
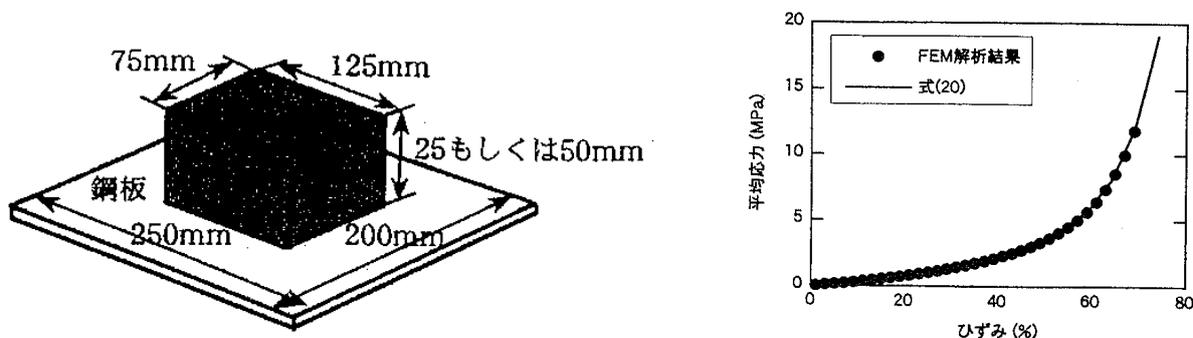


図 3.4 ゴム緩衝ピンに関する研究^{3.5)}

3.3.3 高面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

潤田ら^{3.6)}は大変形時におけるゴム製緩衝装置の応力-ひずみ関係を推定できる方法を提案している。弾性ゴム製緩衝材の圧縮特性は、荷重の繰り返しや載荷速度に対して安定していることは既に確認されている。圧縮ひずみが80%に達する大きな変形下においても、ゴムのエネルギー吸収特性・復元力特性は安定しており、衝突緩衝装置として有望であると考えられている。そのため、ゴム製緩衝装置を設計するにあたって応力-ひずみ関係のモデルの構築は重要となり、この研究で定式化を試みている。

緩衝装置として、直方体の弾性ゴムの一面に橋梁取り付け用の鋼板を固定し、他の面は自由とした状態で桁間衝突に伴う圧縮力を受けるタイプとしている。載荷実験とMooney-Rivlin式を用いた大変形有限要素解析を行っている。結果としては、要素実験に基づいて係数を定めれば、70%程度までのゴム製緩衝装置の応力-ひずみ関係を精度良く表すことができている。



(A) 直方体ゴムの形状 (B) 応力-ひずみ関係の比較

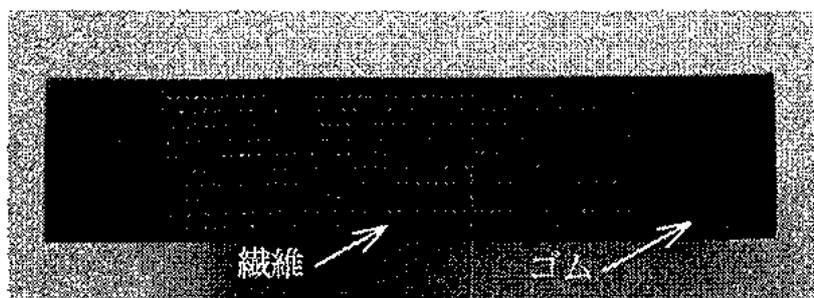
図 3.5 直方体ゴム緩衝装置に関する研究^{3.6)}

3.3.4 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

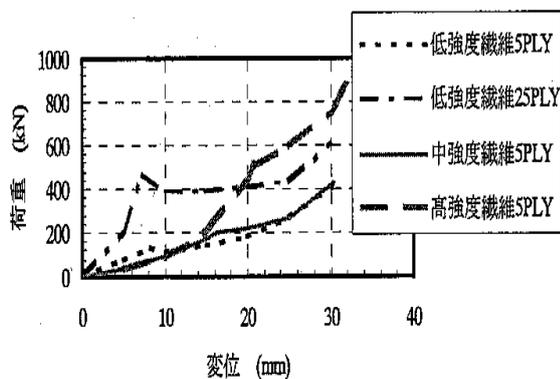
西本ら^{3.7)}は3.3.2節の「ゴム緩衝ピンを用いた落橋防止用連結板」と同様に、積層繊維ゴムを用いた緩衝材の開発を行っている。3.3.2節では連結板のピンに使用する緩衝材であったが、ここでは3.3.3項の場合と同様に、桁間衝突の際に生じる圧縮部材としての緩衝装置の開発を行っている。積層繊維補強ゴムは通常のゴムよりも高い剛性を示し、繊維が破断する現象を降伏点と定義することができている。延性的な圧縮挙動を示し、さらには通常のゴムよりも高いエネルギー吸収性能を示している。

積層繊維補強ゴムの衝突力低減効果や衝撃時のエネルギー吸収量を落錘式衝撃実験により測定し、その評価をこの研究で行っている。そして、緩衝材を介して落橋防止構造に伝達される荷重を、静的・高速載荷実験から得られる荷重-変位関係をもとに予測している。

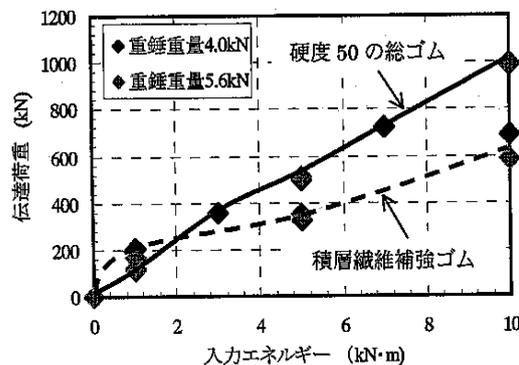
衝突力低減効果について、落錘の入力エネルギーが小さい時には高剛性であるために通常のゴムよりも期待できないとされている。逆に繊維が破断する大きな入力エネルギーのもとでは衝突力低減効果がかなり発揮されている。このように、埋設繊維の衝突力低減効果を犠牲にすることができれば、通常のゴムよりも有用な緩衝材となるといえる。しかし、埋設繊維の本数や強度等が変化することによって、圧縮特性は大きく変化するため、実際の落橋防止システムに適用するにあたっては、積層繊維補強ゴムの材料緒元の決定法を確立する必要がある。



(A) 積層繊維補強ゴムの断面写真



(B) 荷重-変位関係 (PLY=埋設繊維数)



(C) 伝達荷重-入力エネルギー関係

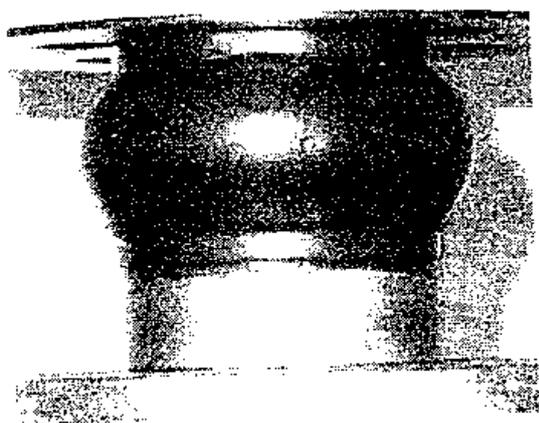
図 3.6 積層繊維補強ゴムに関する研究^{3.7)}

3.3.5 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

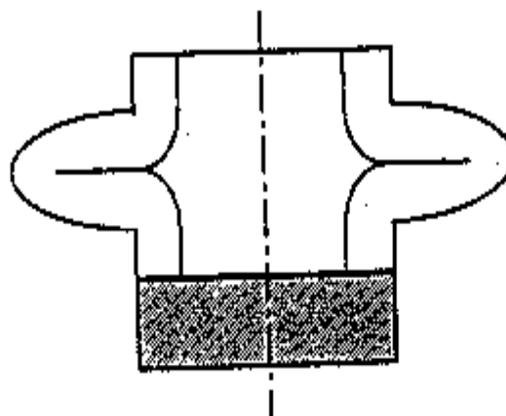
越峠ら^{3.8)}は弾塑性特性を有する円筒型のゴム製緩衝材を提案している。円筒型のゴムに圧縮変位を作用させると、ある変位で座屈が生じる。このことから荷重-変位関係は弾塑性型となり、エネルギー吸収性能に優れたものとなる。

この研究では、圧縮载荷実験で得られた結果を踏まえて振動台実験を行い、地震時における衝突力低減効果を把握している。そして、動的解析を用いて衝突時の挙動を再現している。さらに円筒型ゴム製緩衝装置の設計法について検討を行っている。

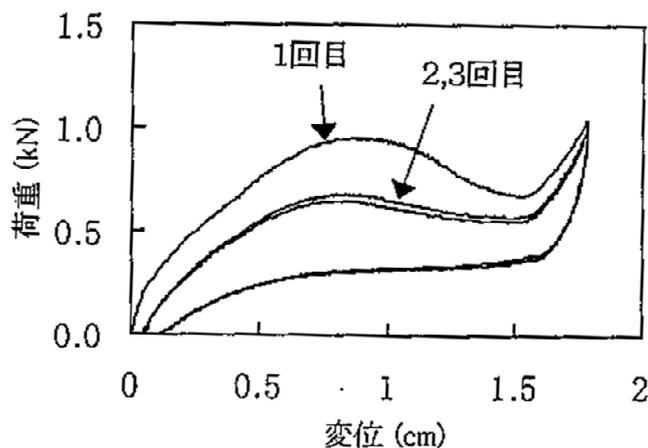
円筒型ゴム製緩衝材は、直方体ゴム製のものよりも衝撃荷重・桁の応答加速度を低減する効果が大きくなることが結果より分かっている。また、動的解析によって、振動台実験で得られた結果を再現することが可能としている。



(A) 試験体の座屈変形



(B) 変形状態



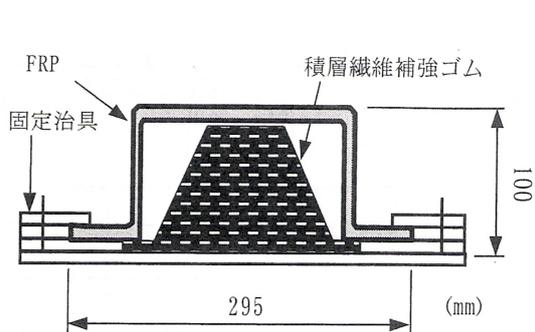
(C) 円筒型ゴム製緩衝装置の荷重-変位関係

図 3.7 円筒型ゴム製緩衝装置に関する研究^{3.8)}

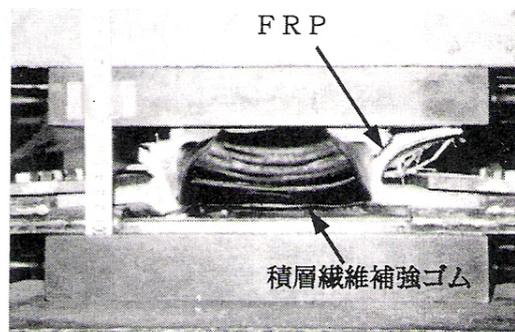
3.3.6 エネルギー吸収機能を有する落橋防止装置による耐震補強効果

村田ら^{3.9)}は二段階ばね構造をもつ落橋防止装置について、そのエネルギー吸収性能からみた耐震補強効果を中心に検討を行っている。落橋防止装置の基本構造として、レベルⅠ地震時には水平移動量を数mmに抑え、レベルⅡ地震時には桁座縁端までの距離を越えないように装置の変位量を数百mm以下に制限しつつ、桁からの衝突エネルギーに対してエネルギー吸収性能を有することが必要である。これらのことを踏まえて、この研究では、装置の初期剛性を大きくするための剛構造要素と、エネルギー吸収性能を高めた柔構造要素からなる二段階ばね構造としている。レベルⅠ地震時では外殻が桁の移動に抵抗し、レベルⅡ地震時では、外殻が破壊したとしても、内部のエネルギー吸収性能の高い柔構造により衝突力を緩和させる構造としている。

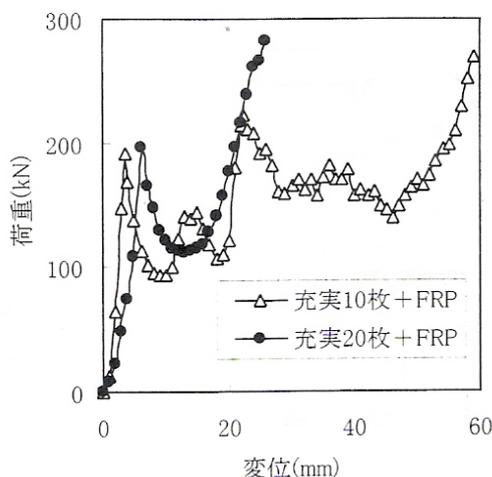
この研究において、緩衝装置を設置する構造物として考慮しているのは鋼鉄道橋で、落橋防止構造を単純なものとするために、小型化を目指している。このことも考慮して動的解析・動的載荷実験を試みている。結果より、二段階ばね緩衝装置は、桁の水平変位を抑制しつつも、エネルギー吸収効果によって桁からの作用を低減できること、橋脚基部の塑性化を抑制することが可能であることが確認されている。落錘式衝撃実験においても、衝撃力低減効果が示されている。



(A) 二段階ばね緩衝材の形状



(B) 圧縮状況



(C) 荷重-変位関係

図 3.8 二段階ばね緩衝材に関する研究^{3.9)}

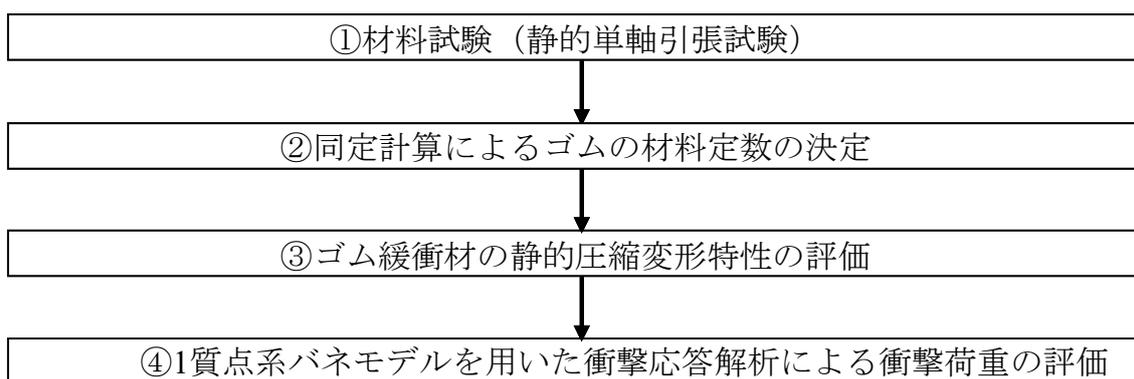
3.4 ゴム製緩衝材の性能評価法・設計法に関する研究

3.4.1 落橋防止用矩形状ゴム製緩衝材の性能評価法に関する基礎的考察

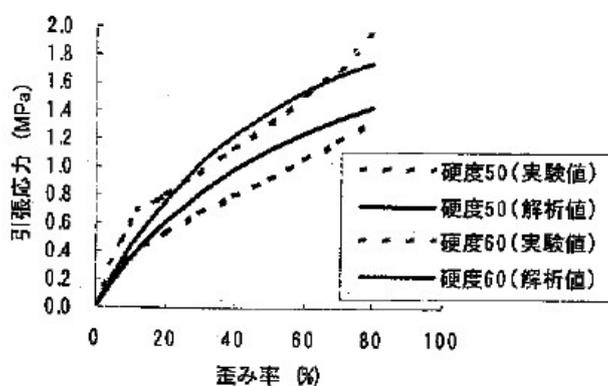
現在、緩衝材としてゴムの使用が推奨されているが、ゴムの性能評価について汎用的な方法は確立されておらず、実験データに基づいた現象論的な検討をもとに使用するゴムの種類や寸法を決定しているのが実状である。

園田ら^{3.10)}は、落橋防止用緩衝ゴムの性能を簡易に評価する手法について検討している。まず、ゴム製緩衝材に対する重錘落下実験を行い、発生する衝撃荷重を測定した。次に、JIS規格に基づく単軸圧縮試験から求めた材料定数を超弾性体の構成式に適用した3次元大変形有限要素解析を行うことで、緩衝ゴムの基本的性能を表す静的圧縮荷重-変位特性が精度良く得られることを確認している。

さらに、数値解析で求めた圧縮荷重-変位関係を非線形バネとした1質点系モデルによる簡易な衝撃応答解析で、実際の衝突荷重を実用レベルで推定することについて検討した。また、一次元波動解析によりゴム内の応答波の伝達状況を調べ、適用範囲についても検討した。この研究で示す手順を用いれば、使用するゴムの引張試験を行うだけで矩形状緩衝ゴムの性能評価を行うことが可能であることを確認している。



(A) ゴム緩衝材の衝撃緩衝効果の評価方法



(B) 応力-ひずみ率関係

図 3.10 ゴム製緩衝材の性能評価法に関する研究^{3.10)}

3.4.2 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

ゴムは、剛性が小さく可逆的な大変形が可能であり、繰り返し衝突への対処が必要な場合にも適用できることから、兵庫県南部地震以降には落橋防止用緩衝材として利用される機会が多くなっている。一般に、ゴムは厚さとともに基本的性質である荷重-変位特性が大きく変化するなど、厚さは重要な因子と考えられ、その決定については十分な検討を行う必要がある。しかし、使用するゴムの種類や寸法は、その汎用的な性能評価法が確立されていないため、実験データに基づいた現象論的な検討をもとに決定されているのが実状である。

西本^{3.11)}らは、落橋防止用矩形形状ゴム緩衝材の合理的な設計を簡易に行う手法について検討している。すなわち、設計者が緩衝材に期待する衝突力低減効果とエネルギー吸収量を設定すれば、3次元有限要素法によるゴムの大变形解析結果を用いて、緩衝材として要求を満足するゴムの種類や寸法を決定する手法を提示した。また、提示した設計手法により、通常の硬度の2種類を用いた場合の試設計を行っている。さらに、通常のゴム製緩衝材よりもエネルギー吸収能力が大きい積層繊維補強ゴムについても検討を行っている。

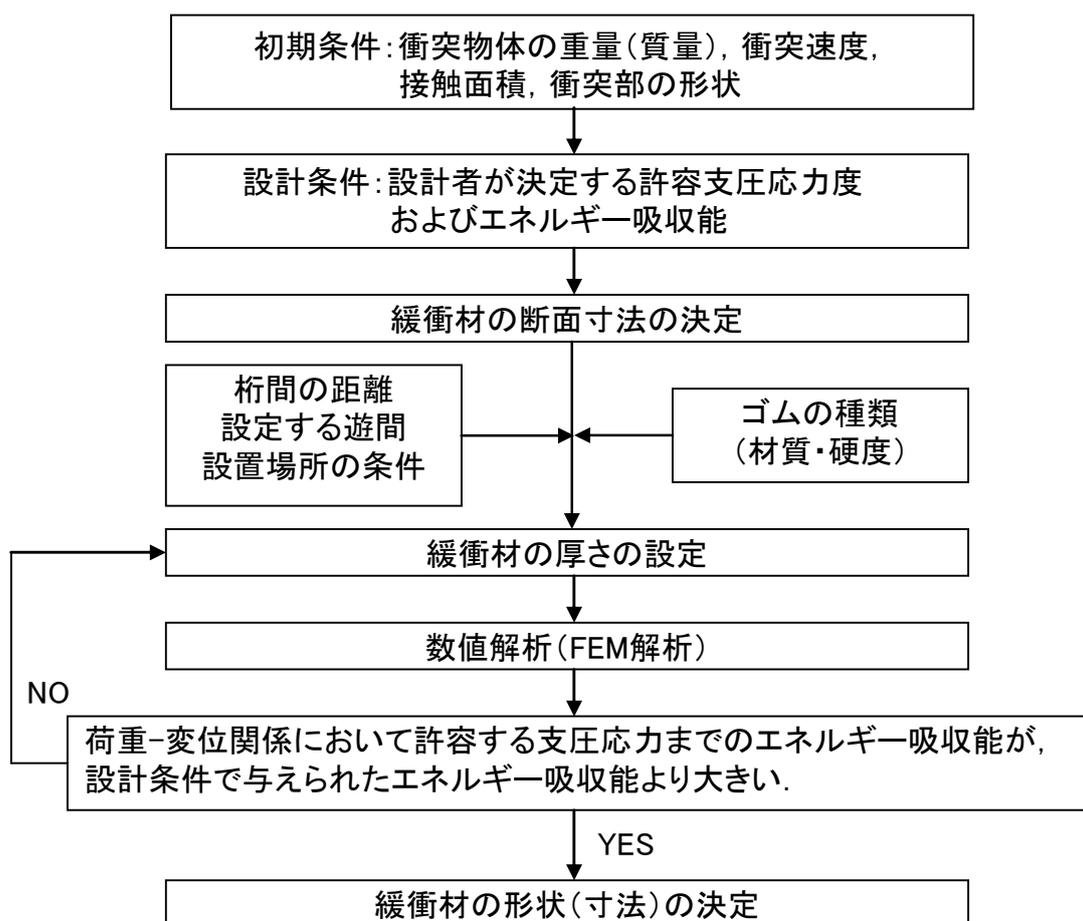


図 3.11 ゴム製緩衝材の設計法に関する研究における緩衝材の設計フロー^{3.11)}

3.5 ゴム製緩衝材・ゴム支承の温度特性に関する研究

3.5.1 天然ゴム支承の低温耐候性に関する研究

杉本、溝江ら^{3.12)}は、天然ゴム支承の耐候性、特に寒冷地での低温耐候性に関する研究を行っている。近年、弾性率の経年安定性や機械的強度に優れるため、天然ゴム支承が多く用いられるようになった。このような背景の中で、北海道を始めとした寒冷地では、一冬を経過した天然ゴム支承の側部被覆ゴムの表面に亀裂が発生していることが判明した。これを地域ごとに集計すると、北海道では20.6%、東北地方では2.9%、北陸地方では2.8%の天然ゴム支承に亀裂が生じたにもかかわらず、そのほかの地域では、亀裂が生じておらず、著者らは寒冷地での低温環境におけるゴムの耐オゾン性に原因があると考えた。一般的に、天然ゴムは機械的強度に優れるが、耐候性(耐オゾン性)にはやや劣る。このため、ゴムの材料設計段階で、老化防止剤を配合し、これをゴム表面に滲出させて、保護膜を形成し、オゾンによる劣化を防止している。

荷重・温度・オゾン・紫外線・水・氷雪などを天然ゴムに作用させて、亀裂の原因を特定した結果、オゾンと水・氷雪が作用する場合のみ、亀裂が確認できた。このことから、ゴム表面に滲出した老化防止剤が水や氷雪により洗い流され、老化防止剤が剥離した部分にオゾンが作用し、亀裂が生じたと考えられる。さらに、老化防止剤の滲出速度は温度により変化し、0°C以下の低温ではゴム表面への滲出速度が、20°Cの場合に比べ、1/6~1/7と遅いことが分かった。また、亀裂の発生箇所は、FEMにより求めた引張応力が作用する部分に一致することが分かった。

以上のことから、寒冷地における天然ゴム支承の亀裂は、氷雪による老化防止剤の剥離と低温による老化防止剤滲出速度の低下により発生すると結論付けている。

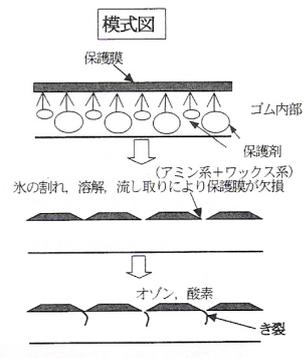
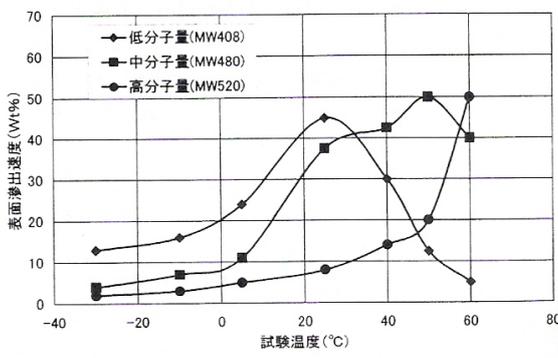
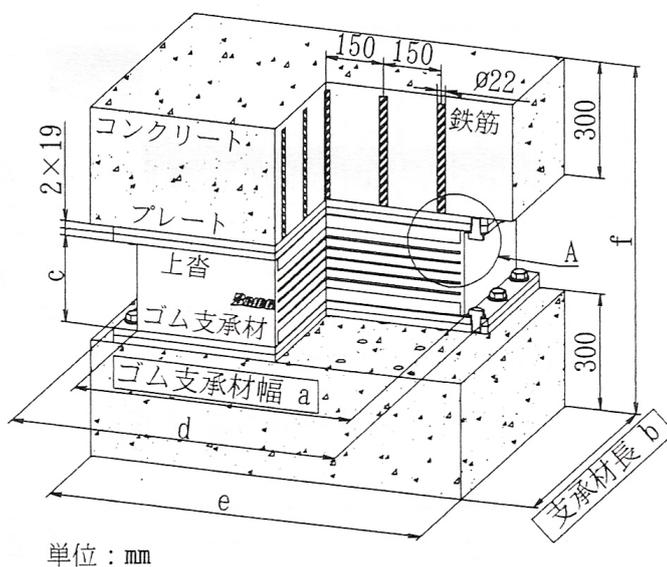


図 3.11 天然ゴム支承の低温耐候性に関する研究^{3.12)}

3.5.2 寒冷地気温変動下における高減衰ゴム支承材内部温度の応答確認実験及び数値解析

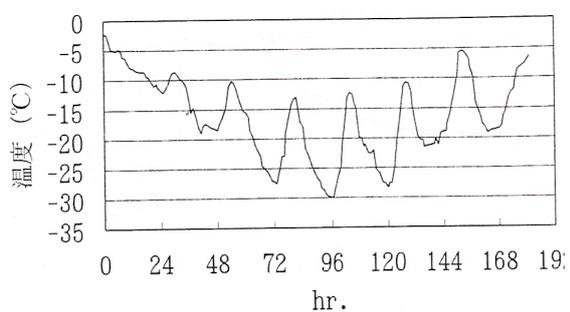
潤田、山崎ら^{3.13)}は、温度がゴムに与える影響に着目し、周囲の気温により、ゴム支承内部の温度がどのように変化するか有限要素法 FEM により解析している。ゴム材料のせん断特性には温度依存性があり、高減衰ゴムではその傾向が強い。この研究では、ゴム支承材のせん断特性が影響を受けやすい低温側、つまり、寒冷地の気温変動を対象とした高減衰ゴムの内部温度応答を実験・計測している。さらに、その結果と有限要素法による非定常熱伝導解析との比較している。また、実験結果を反映した簡単な予測式の適用についても検討している。

実験及び解析の結果、FEM による解析と実験による測定値の対比は良く、再現性も十分であることが分かった。

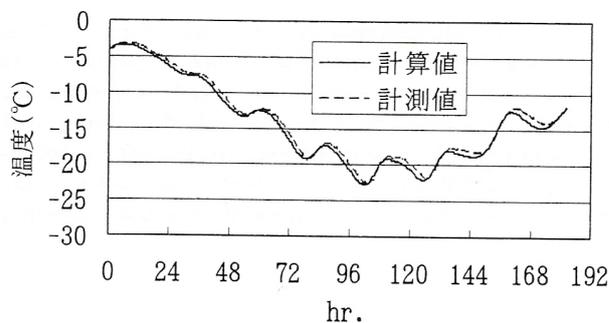


単位：mm

(A) 供試体の構造図



(B) 寒冷地観測気温(最低気温時)



(C) 供試体内温度変動の計測値と計算値

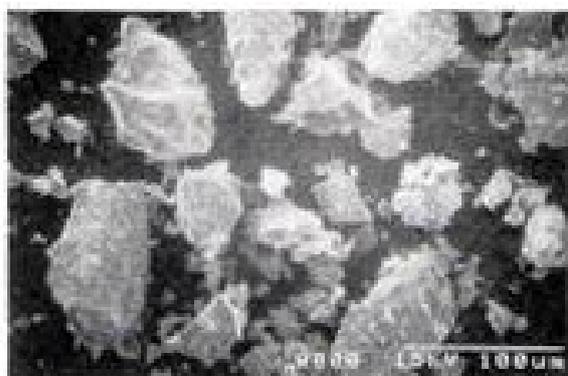
図 3.12 寒冷地気温変動下における高減衰ゴム支承材内部温度の応答確認実験及び数値解析

3.13)

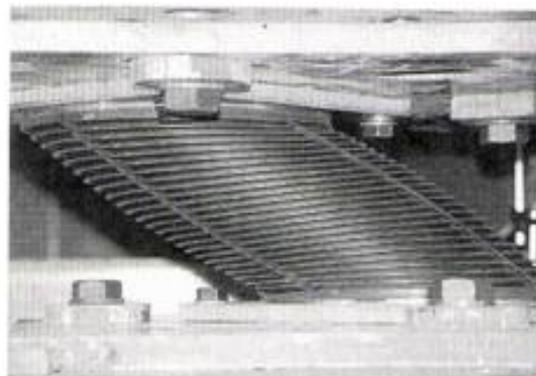
3.6 ゴム製緩衝材・ゴム支承の配合に関する研究

3.6.1 フェライト混練高減衰積層ゴムの開発

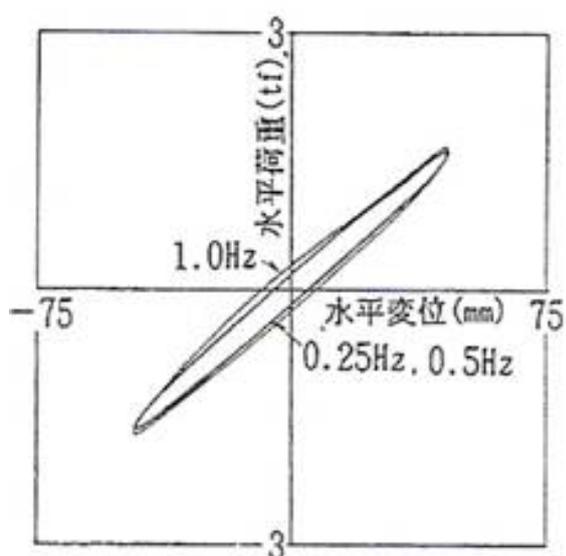
ゴムの配合に関する研究として、鈴木、間山らによる研究^{3.14)}がある。この研究では、ゴム支承に用いられるゴムを対象として、製鉄等による副産物であるフェライト(主成分 Fe_3O_4)をゴムに混入することにより、高減衰ゴムを開発している。さらに、開発した高減衰ゴムを用いて、実物大の積層ゴムを作成し、免震装置に想定される種々の荷重・変位・振動数での力学試験と耐久性試験を行っている。その結果、フェライト混練高減衰積層ゴムの減衰定数は約11%であり、これは通常の天然積層ゴムの3~4倍の値に相当する。このようにフェライトを混入することにより、減衰性能の優れたゴムを開発することが可能となった。さらに、減衰性能に大きな影響を及ぼすフェライトの量は、ゴムとの重量比で200%程度の際に、減衰定数が最大となることがわかった。



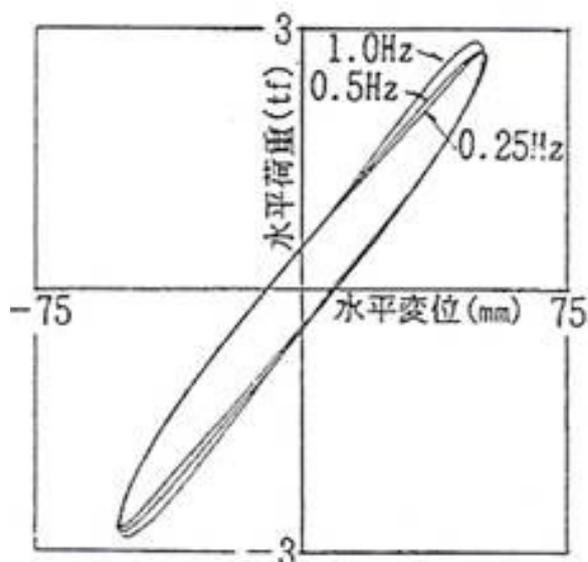
(A) 副産物フェライトの顕微鏡写真



(B) 水平方向加振試験の様子



(C) 天然積層ゴムの履歴曲線



(D) フェライト混入積層ゴムの履歴曲線

図 3.13 フェライト混練高減衰積層ゴムの開発^{3.14)}

第4章

高分子のガラス転移・ゴムの種類と配合

第4章 高分子のガラス転移・ゴムの種類と配合

4.1 本章の内容

本章は前半と後半で内容が大きく分かれる。前半部分では高分子の構造、ガラス転移、粘度に関する理論など、どちらかといえば学術的な内容について触れる。前半部分で特に重要となるのは粘度に関する理論である。ゴムのような高分子は粘性によりエネルギーを吸収しており、粘度のメカニズムを知ることにより、エネルギー吸収のメカニズムについても明らかになると考えられる。本研究では、このような粘度に関する理論を応用し、微視的な観点からゴムの材料設計について検討している。

後半部分では高分子の中でもゴムに注目し、その種類や製法など、どちらかといえば工業的な内容について触れる。後半部分で特に重要なのは、ゴムの配合に関する内容である。ゴムは配合により性能が大きく変化するため、緩衝ゴムの材料設計を行うにあたって重要になる。特にゴムの配合に関する研究は土木・建築分野では少なく、より高機能な緩衝ゴムを開発するためには必要不可欠な研究であると考えられる。

本章の構成は以下のようになっている。

4.2 高分子に関する基礎知識

固体の中でも金属などの結晶に比べ複雑な高分子の構造について解説する。また、本研究の考察に登場する用語について述べる。

4.3 高分子のガラス転移と粘度の温度依存性

高分子に特有の現象の一つにガラス転移がある。ここではガラス転移による力学的・熱的物性量の変化について解説する。さらに高分子の粘度は温度や周波数により複雑に変化する。このような粘度の変化に関する理論を紹介する。このような理論の中でも本研究で重要となる協同運動性(Cooperativity)について詳しく解説する。

4.3 ゴムの種類と特徴

ゴムの種類について、大きく天然ゴムと合成ゴムに分類して解説する。これらのゴムの中でも本研究で試料として選択しているクロロプレンゴム(CR)、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)について特徴や分子構造まで詳しく解説する。

4.4 ゴムの配合

ゴムは混ぜ物の化学である。通常、ゴムは原料ゴムのほかに様々な材料が混ぜ込まれた複合材料である。ここでは、ゴムに配合される配合剤について紹介し、各配合剤がゴムにどのような影響を与えるのか解説する。

4.2 高分子に関する基礎知識

4.2.1 物質の状態^{4.1)}

温度が変化することにより、物質は様々な状態に変化する。温度に沿ってその変化を見てみると、まず温度が融点(凝固点)よりも低い場合では固体となる。温度が融点(凝固点)より高くなると液体となる。さらに温度が上昇し、温度が沸点以上になると気体となる。これら固体・液体・気体を物質の状態、または相と呼ぶ。物質の状態と状態が変化する際の反応の名称を図4.1にまとめる。

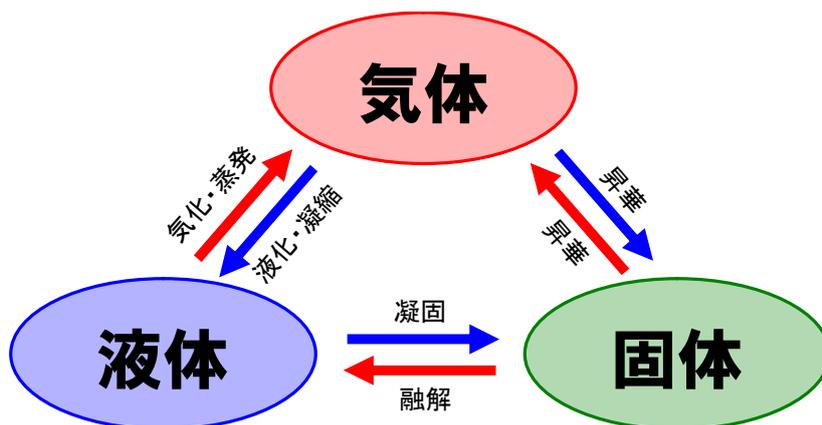


図4.1 温度による物質の状態変化と反応の名称^{4.1)}

上で述べた各状態について、原子や分子がどのような状態にあるのか図4.2に示す^{4.2)}。まず固体では図4.2(A)のように原子や分子は結合し、微小な振動をしている。この状態では原子や分子の持つ運動エネルギーは低いため、原子や分子は自由に動くことはできない。固体に熱を与えると、原子や分子の運動は激しくなる。この運動エネルギーが固体を構成するための原子・分子間のエネルギーを上回ると、図4.2(B)のように結合を振り切り原子や分子は自由に動き回れるようになる。この状態が液体である。さらに液体に熱を与え、原子や分子の運動エネルギーが液体を構成するための相互作用を上回ると気体となる。気体では分子の運動が激しく、図4.2(C)図に様に分子は他の分子からの影響を受けることなく自由に空間を飛び回っている。

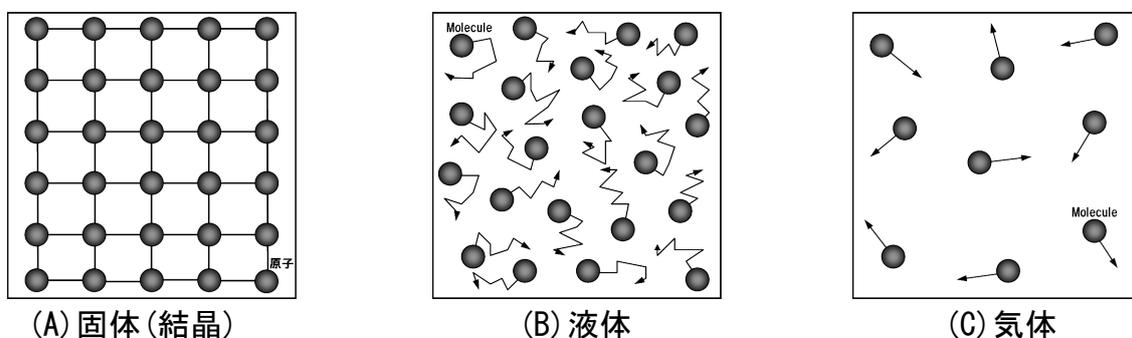


図4.2 物質の状態のモデル^{4.2)}

4.2.2 高分子の構造

固体は原子や分子の並び方により様々な種類がある。例えば固体の中でも金属は原子が規則正しく並んだ結晶(Crystal)である。一方、ゴムやプラスチックの構造は同一の分子が多数個連なってできた図 4.3 のような分子鎖が複雑に絡み合っている。このような構造を有する物質を高分子(Polymer), 又は巨大分子という意味で(Macromolecule)と呼ぶ^{4.3)}。また、高分子は分子が規則的に連なることで分子鎖を形成しているが、分子鎖そのものは結晶のように規則正しい構造ではない。このような構造を非晶(Amorphous)といい、結晶では見られないような特有の現象が生じる。

高分子はその構造により様々なタイプが存在する。その代表として以下の図 4.4 に示すようなものがある。図 4.4 (A) の非晶性高分子は全てが非晶で構成されており、分子鎖同士も架橋されていない高分子である。このタイプの高分子は通常透明であるが、熱処理や力を加えることで部分的に結晶化し、白濁することがある。図 4.4 (B) の部分結晶性高分子(Semi Crystalline Polymer)は非晶の中に部分的に結晶構造を有する高分子である。図 4.4 (C) の架橋性高分子は全体が非晶であるが、分子鎖同士がところどころ架橋されている高分子である。本研究で扱うゴムは代表的な架橋性高分子であると共に、様々な配合剤の混ざった複合材料であるため複雑な挙動を示す。

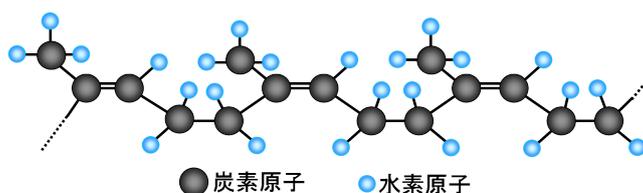


図 4.3 天然ゴムの分子鎖

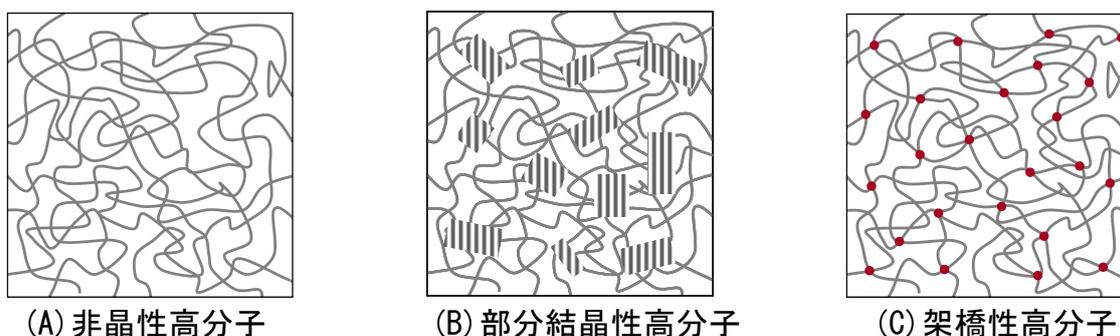


図 4.4 様々なタイプの高分子の構造

次に分子鎖の構造について解説する。高分子の分子鎖は同一の分子構造を有する繰返し単位(単量体, Monomer)が規則的, 又は不規則的に共有結合で多数連なっている。図 4.5 に示す天然ゴムの分子鎖(ポリイソプレン)を例にとって見ると、青い枠の中が繰返し単位である。分子鎖の中でも幹の部分にあたるのが主鎖と呼ばれる部分である。通常の場合、主鎖は共有結合した炭素 C や酸素 O で構成されており、主鎖から枝のように分岐している側鎖に比べて格段に長い。

繰返し単位の分子構造は全て同一であると述べたが、高分子の中には複数種類の繰返し単位を有するものがある。本研究で試料として使用しているスチレンブタジエンゴム

やブチルゴムはこのタイプの高分子で、分子鎖が二種類の繰返し単位から構成されている。このときの繰返し単位の並び方として、以下の図 4.6 に示すランダム共重合体と、図 4.7 に示すブロック共重合体などがある^{4.4)}。ランダム共重合体は繰返し単位 A と繰返し単位 B が、全くランダムに結合しているタイプである。一方、ブロック共重合体は繰返し単位 A と繰返し単位 B が、同じ繰返し単位同士がある程度の個数集まった上で分子鎖を構成している。

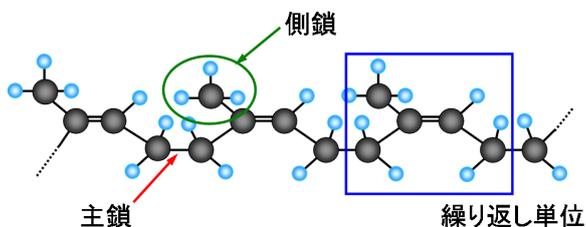


図 4.5 天然ゴムの分子鎖における繰返し単位，主鎖，側鎖



図 4.6 ランダム共重合体のモデル^{4.4)}



図 4.7 ブロック共重合体のモデル^{4.4)}

4.3 高分子のガラス転移と粘度の温度依存性

4.3.1 高分子のガラス転移

高分子では原子や分子が規則正しく配列している結晶では見られないような、特有の現象が生じる。力学的性質では応力緩和やクリープがそれに当たるが、熱的性質ではガラス転移という現象が生じる。以下に、ガラス転移について以下に述べる。

高分子は温度により弾性率が大きく変化し、温度と弾性率の関係にすると図 4.8 のようにある温度で急激に弾性率が上昇する。この現象をガラス転移(Glass Transition)^{4,5)}と呼び、その温度をガラス転移温度 T_g (Glass Transition Temperature)と呼ぶ。 T_g より低温では分子鎖の運動がほぼ停止する。この分子鎖の運動が高分子の力学的特性に大きく影響し、弾性率が著しく上昇する。この温度範囲では高分子は硬く脆性的になるため、この状態をガラス状態(Glassy State)と呼ぶ^{4,5)}。逆に T_g より高い温度では、図 4.9 のように T_g 以下で凍結されていた分子鎖がミクロブラウン運動を開始し、分子鎖は容易に変形するため弾性率が低くなる。この温度範囲では高分子は軟らかく、常温域でのゴムのように振舞うため、この状態をゴム状態(Rubbery State)と呼ぶ^{4,5)}。

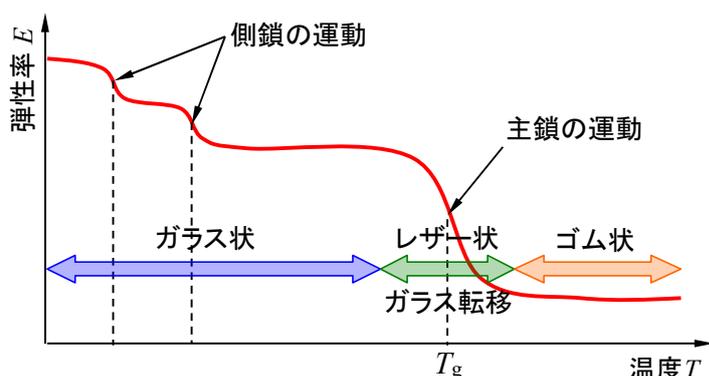


図 4.8 温度による弾性率の変化

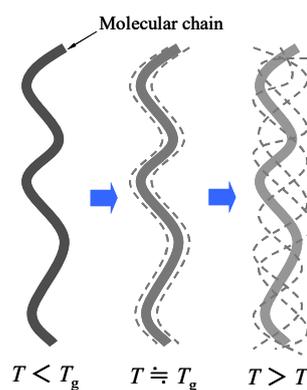


図 4.9 分子鎖の運動性の変化

4.3.2 ガラス転移における物性量の変化

ガラス転移温度 T_g は高分子の種類により大きく異なるが、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリスチレン(PS)のような一般的な高分子では、融点より低い温度に存在する。逆に、ゴムのように常温で軟らかい材料の場合、通常 T_g は低温域に存在する。

ガラス転移では弾性率だけでなく様々な、物性量が急激に変化する。例えば、熱量測定を行った場合、 T_g において図 4.10 に示すように熱流束(物質を 1°C 温度上昇させるために、1秒間に与えられる熱量)と比熱(物質 1g を 1°C 温度上昇させるためのエネルギー)が段差状に変化する^{4,6)}。また、高分子の熱膨張を熱力学測定(TMA)により測定すると、 T_g において試験体の厚さと温度の関係が図 4.11 に示すように折れ曲がる。これを、温度と熱膨張率の関係に直すと、弾性率や比熱の場合と同様に T_g において段差状に変化する^{4,7)}。これらの急激な変化は、いずれも T_g において分子鎖が運動を開始することに起因している。

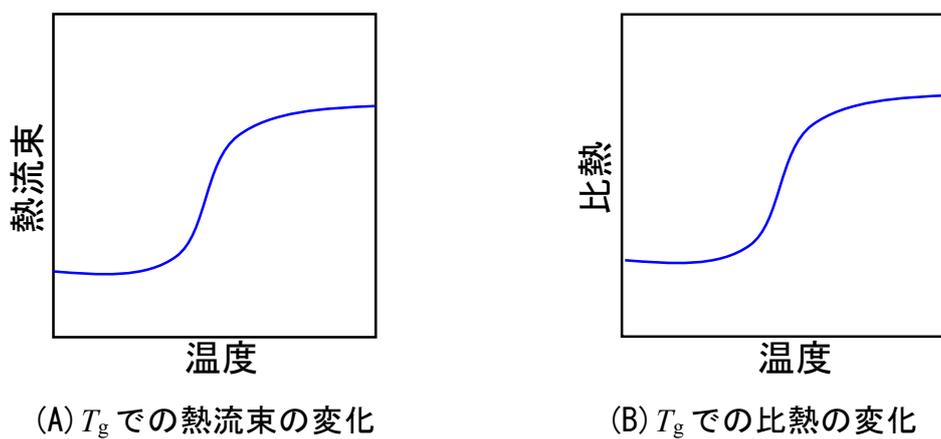


図 4.10 T_g における熱物性の変化

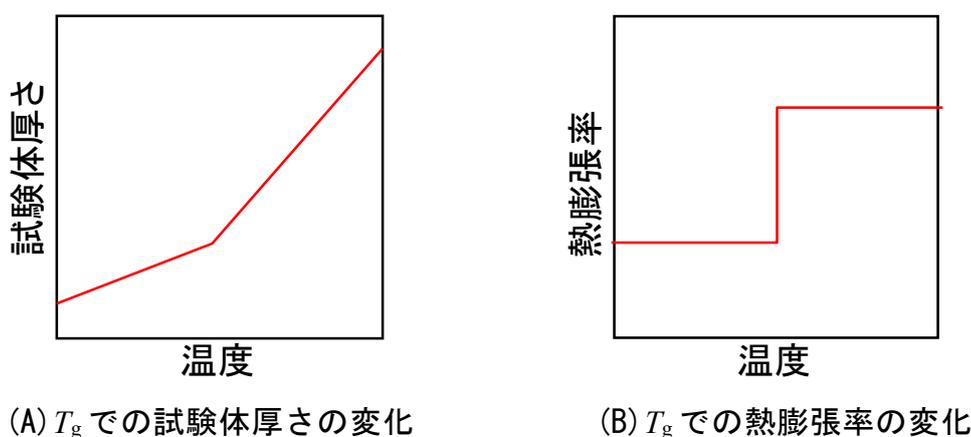


図 4.11 T_g における材料物性の変化 (TMA による)

T_g における比熱の変化は以下のように説明される。まず、物質の温度とは物質内の原子や分子の運動性により決定され、運動性が低ければ温度は低く、運動性が高ければ温度は高くなる。また外部から熱を与えて物質の温度を上昇させることは、物質内の原子や分子の運動性を上昇させることに等しい。このことを踏まえて、 T_g での比熱の挙動を考える。 T_g 以下では分子鎖の幹である主鎖が凍結されているが、枝にあたる側鎖は微小な運動をしている。側鎖は小さく、運動の自由度も少ないので、少しのエネルギーで運動することができる。したがって T_g 以下では側鎖の運動性を励起し、温度を上昇させるために必要となるエネルギーは少ないため、温度を 1°C 上昇させるために必要なエネルギーである比熱は T_g 以上の温度に比べ小さい。温度が上昇し、 T_g 近傍では幹の部分である主鎖が運動を始める。主鎖は側鎖に比べ格段に大きいばかりではなく、運動の自由度も多いので運動を励起させ、温度を上昇させるために必要なエネルギーは多くなる。エネルギー等分配則^{4,8)}によれば、ひとつの自由度に分配されるエネルギー U は以下の式で表される。

$$U = \frac{1}{2} k_B T$$

ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。さらに、自由度の数を N とすると、分配されるエネルギー U_N は次式で表される。

$$U_N = \frac{1}{2} k_B T N$$

主鎖は自由度が多く、これらは T_g において開放されるため、分配されるエネルギーは急激に増大する。したがって、 T_g において比熱は段差状に変化し、 T_g 以下よりも大きな値となる。

一方、 T_g における熱膨張率の変化は以下のように説明される。物質内の原子や分子は運動しているが、運動するためには空間が必要になる。温度が低く原子や分子の運動性が低ければ運動に要する空間も小さいが、温度が高くなり原子や分子の運動性が高くなると、運動に要する空間は大きくなる。物質が熱により膨張・収縮するのはこのためである。 T_g 以下では運動しているのは側鎖だけなので、側鎖が運動するための空間があれば十分である。このため、 T_g 以上に比べ温度の上昇による膨張は少なく、尚且つ熱膨張率も低い。 T_g 近傍では側鎖に比べ格段に大きい主鎖が運動を開始するため、大きな空間が必要となる。したがって、 T_g において熱膨張率は段差状に変化し、 T_g 以下よりも大きな値となる。

4.3.3 ガラス転移と粘度の温度変化

前節ではガラス転移において、物性量がどのように変化するか述べた。また、ガラス転移において高分子の弾性率は急激に上昇することを先に述べた。一方、高分子の粘性は温度の変化や刺激の速度により非常に複雑な挙動を示す。高分子の粘性は温度に依存するとともに、ガラス転移領域で急激に増大して高分子の種類によらず 10^{13} Poise 程度となる^{4.9)}。ガラス転移では高分子の種類に関わらず粘度が一定であるため、当初、ガラス転移は等粘度状態であると考えられていた^{4.9)}。つまり、温度が低下していくと粘度が上昇し、まで 10^{13} Poise 粘度が上昇するとガラス転移が生じると考えられていた。ここで Poise(ポアズ)とは、粘度を表す単位であり、1 Poise は、流体内に 1 cm につき 1 cm/sec の速度勾配があるとき、その速度勾配の方向に垂直な面において速度の方向に 1 cm^2 につき 1 dyn の力の大きさの応力が生ずる粘度と定義されている。すなわち、 $1 \text{ Poise} = 1 \text{ dyn}\cdot\text{s}/\text{cm}^2 = 1 \text{ g}/\text{cm}\cdot\text{sec}$ となる。さらに T_g 以下の低温に存在する Vogel 温度 T_∞ で無限大に発散する^{4.9)}。このような粘度の温度依存性を図示すると以下の図 4.12 のようになる。

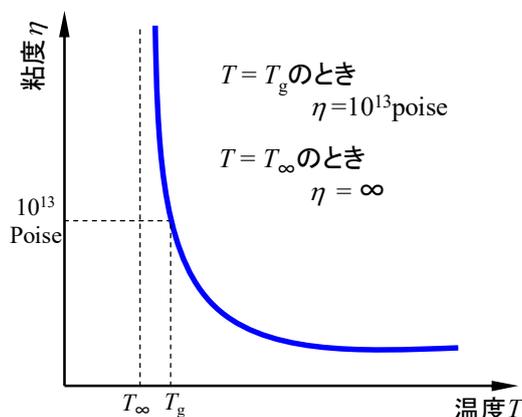


図 4.12 粘度の温度依存性

4.3.4 粘度とガラス転移を記述する理論

このようなガラス転移を含めた複雑な粘度の温度依存性を説明するために、今日まで様々な理論が提唱されてきた。初期は実験結果を精度良く記述するための経験則であったが、後に分子が移動するための活性化エネルギーを含む理論式がいくつか提唱された。さらに温度による分子運動性の変化から自由体積・占有体積の概念を持つ理論が提案され、現在でも様々な理論が提唱されている。これらの理論を簡単にまとめ以下に示す。

①Vogel-Fulcher の粘度式(1925年)^{4.10)}

Fulcher は粘度の温度依存性に対し、次に示すような経験式を提案した。この式よりも古く Vogel は粘度が無限大に発散する温度として、Vogel 温度 T_{∞} を定義しているため、Vogel 温度を用いたこの式を Vogel-Fulcher 式(VF 式)と呼ぶ。

$$\eta = A \exp\left\{\frac{\Delta E}{k_B(T - T_{\infty})}\right\}$$

ここで、 η は粘度、 A は定数、 ΔE は流動の活性化エネルギー(Activation Energy)、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 T_{∞} は Vogel 温度である。式中に登場する活性化エネルギーとは、物質が反応を起こす際に必要になるエネルギーであり、外部から与えられるエネルギーが活性化エネルギー未満であると、反応は進まない。活性化エネルギーは一般的には図 4.13 のようなモデルで説明される。図中 A が反応前の状態であり、B という状態に移るためには、外部からエネルギーを得てエネルギー障壁を越えなければならない。この障壁の高さが活性化エネルギー ΔE である。例えば流動の場合であれば、流動前が A、流動後が B であり、流動させるために必要なエネルギーが流動の活性化エネルギーである。

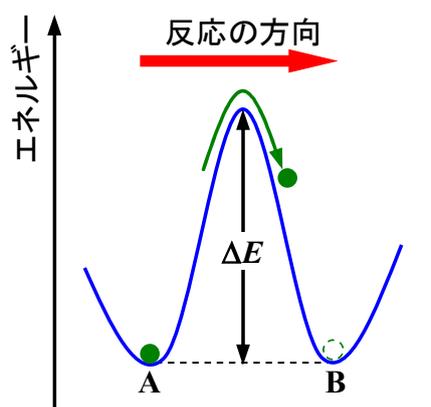


図 4.13 活性化エネルギーの概念図

さらに Fulcher, Tamman, Hesse は上の式をもとに、次に示すような式を提案した。この式を Vogel-Fulcher-Tammann 式(VFT 式)^{4.11)}と呼ぶ。

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

ここで、 η は粘度、 A と B は定数、 T は絶対温度、 T_{∞} は Vogel 温度である。さらに、高

分子に作用する刺激の周波数が高くなると粘度は高くなるという関係があるため、周波数と粘度を置き換えることができる。このとき粘度 η 、温度 T 、周波数 ω には次の関係がある。

(1) 温度が T_∞ の時、粘度は無限大、このときの周波数は無限大

(2) 温度が T の時、粘度は η 、このときの周波数は ω

(3) 温度が無限大の時、粘度は A (定数)、このときの周波数は A' (定数)

これらのことを踏まえると、式は次式のように定義し直すことができる。

$$\log \omega = A' + \frac{B'}{T - T_\infty}$$

ここで、 ω は周波数、 A' と B' は定数、 T は絶対温度、 T_∞ はVogel温度である。この式は温度と刺激の周波数を関係付ける式であり、ある特徴的な温度 T_p を、周波数を変えて測定した際の、 T_p の周波数依存性を表している。この式をVogel-Fulcher-Tammann-Hesse式(VFTH式)^{4.12)}と呼ぶ。これらの式は非Arrhenius型の温度依存性を記述する式である。

②Andradeの粘度式(1930年)^{4.13)}

高分子濃厚溶液や高分子溶融物の粘度の温度依存性を表す式として、以下に示すAndradeの粘度式がある。この式はArrhenius型の温度依存性を表している。

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

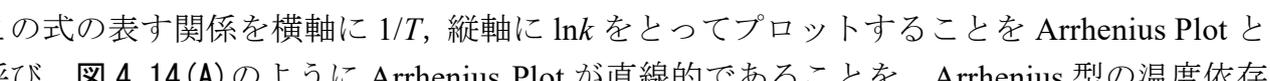
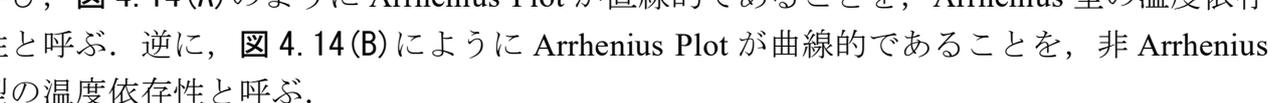
ここで、 η は粘度、 A は温度無限大での粘度に相当する定数、 ΔE は流動の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

Arrheniusの式^{4.14)}とは、S.A.Arrheniusにより1889年に提案された反応速度の温度依存性を記述する式であり、基本的には以下のような形で表される。

$$k = A \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

ここで、 k は反応速度、 A は定数、 ΔE は反応の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度であり、 A と ΔE は材料や反応に固有の定数である。この式は反応速度だけではなく、拡散係数や電気伝導度の温度依存性についても成立する極めて適用範囲の広い式である。このArrheniusの式における反応速度 k を粘度 η に置き換えると、Andradeの粘度式となる。この式を書き直すと以下のようなになる。

$$\ln k = \ln A + \left(\frac{\Delta E}{R}\right) \frac{1}{T}$$

この式の表す関係を横軸に $1/T$ 、縦軸に $\ln k$ をとってプロットすることをArrhenius Plotと呼び、のようにArrhenius Plotが直線的であることを、Arrhenius型の温度依存性と呼ぶ。逆に、のようにArrhenius Plotが曲線的であることを、非Arrhenius型の温度依存性と呼ぶ。

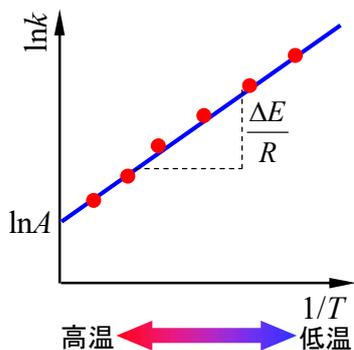


図 4.14 (A) Arrhenius 型の温度依存性

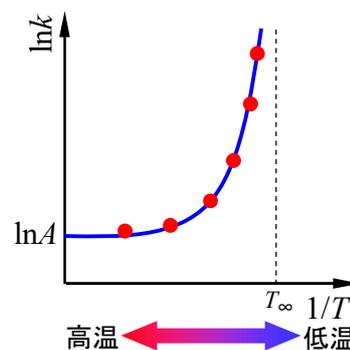


図 4.14 (B) 非 Arrhenius 型の温度依存性

③Eyring の空孔理論(1941 年)^{4.15)}

Eyring によって提案されたレート・プロセス(Rate Process)では、高分子材料の流動や変形について図 4.15 のようなモデルで説明している。この理論では分子・原子などを粒子としてとらえ、それが多数集まって構成されている高分子が流動や変形するために、以下のような条件を満たすとしている。

- (1)粒子が移動しようとする箇所が空孔(Hole)である。
- (2)粒子が空孔まで移動するためのエネルギーを持っている。

このような条件を満たす場合に、高分子は流動や変形し、そのときの粘度の温度依存性は以下の式で表される。

$$\eta = \frac{Nh}{V} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

ここで、 η は粘度、 N は Avogadro 数、 h は Planck 定数、 V は物質 1mol での体積、 ΔE は粒子(分子)が移動するための活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。この Eyring の空孔理論と粘度式により、高分子の流動や変形を分子・原子レベルから定量的に説明することができる。

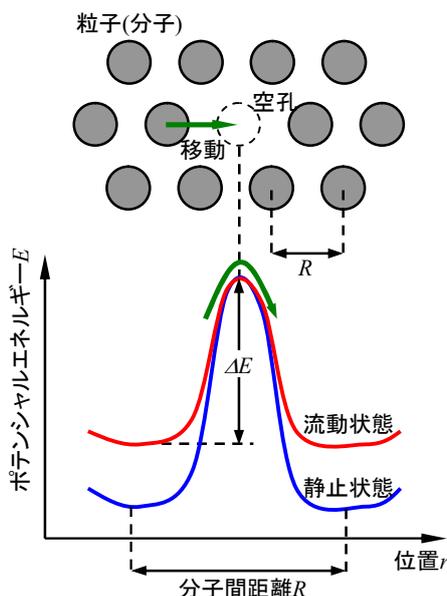


図 4.15 Eyring の空孔理論のモデル

④Flory 自由体積理論と Doolittle の粘度式(1951 年)^{4.16)}

ガラス転移において最も明瞭に変化するのとは比容積(単位質量あたりの体積)である。これは前述した熱膨張係数の温度変化からも明らかで、 T_g 以下では熱膨張が小さく、 T_g 以上では熱膨張が大きくなる。このような比容積の温度変化を記述するために考案された概念が占有体積 V_o (Occupied Volume)と自由体積 V_f (Free Volume)である。図 4.16 に示すように占有体積は分子の体積と分子振動に関する体積の和であり、それ以外の体積を自由体積と定義している。Fox と Flory は分子量の異なるポリスチレンに対して、図 4.17 のような比容積-温度曲線を調べた結果、占有体積は分子量に依存せずガラス状態では全て同じになること、自由体積分率は T_g で分子量によらずほぼ一定値になることがわかった。このことから、ガラス転移は高分子内部が等自由体積状態(Iso-Free Volume)になった際に起こると主張した。

Doolittle は高分子材料の緩和時間の温度依存性を解析すると共に、占有体積・自由体積の概念を導入し、次式のような粘度式を提案した。

$$\eta = A \exp\left(B \frac{V - V_f}{V_f}\right)$$

ここで、 η は粘度、 A と B は定数、 V は物質の全体積、 V_f は自由体積である。このように自由体積理論では粘度と分子の運動性が自由体積に一義的に依存するという理論であるが、自由体積の実体が不明であること、詳細な熱力学測定をガラス転移近傍で行うとデータと理論が一致しないなどの問題点が残されている。

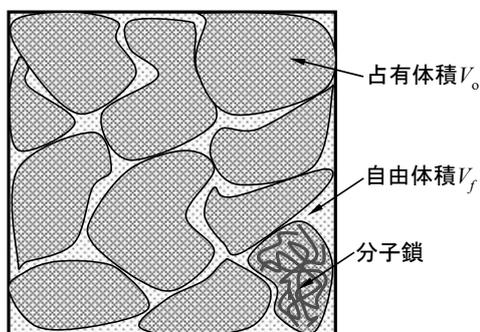


図 4.16 自由体積と占有体積

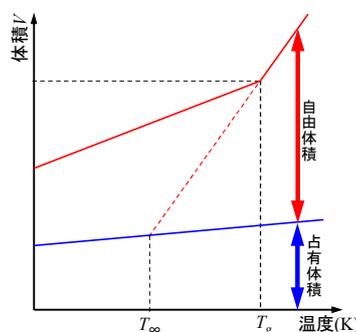


図 4.17 V_o と V_f の温度依存性

⑤WLF 式(1955 年)^{4.17)}

M.G.Williams, R.F.Landel, J.D.Ferry は移動係数 a_T の温度依存性についての以下の式を提案した。移動係数 a_T は異なる温度で測定された粘弾性データを結びつけるものであり、粘弾性データとは緩和時間、遅延時間、動的弾性率、粘度などである。

$$\log a_T = \log \frac{\eta}{\eta_r} = \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)}$$

ここで、 a_T は移動係数(Shift Factor)、 T は絶対温度、 T_r は規準温度、 η は温度 T における粘度、 η_r は温度 T_r における粘度、 C_1 と C_2 は未定定数である。この式を提案者の名前から Williams-Landel-Ferry 式(WLF 式)と呼ぶ。WLF 式は規準温度における粘度を η_r とし、温度

が変化した際の粘度を η として、それらの関係を表すものである。多くの高分子の場合、 T_r を T_g よりも $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 高い温度とし、 $C_1=8.86$ 、 $C_2=101.6$ とすれば、粘度の温度依存性について記述することができる。

⑥モード結合理論(1984年)^{4.18)}

液体の統計力学の立場からガラス転移を含む粘度の温度依存性の記述に挑戦したのが Leuthesser, Goetze らによるモード結合理論(Mode Coupling Theory : MCT) である。この理論は複雑で、実験による検証が難しいとされていたが、近年は実験方法の発展により部分的ではあるが理論と一致することが確かめられている。

⑦協同運動性(1982年)^{4.19)}

G.Adam, J.H.Gibbs による粘度の温度依存性を記述するモデルとして分子の協同運動性(Cooperativity)がある。高分子に外部から刺激が作用し、流動や変形が生じると分子の運動性に差が生じ、図 4.18 のような不均一な動的構造が形成される。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 4.19 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度の温度・周波数依存性を記述するのが、協同運動性と呼ばれる理論である。CRR が大きくなると隣の CRR を押しつけて運動するために必要なエネルギーが大きくなり、粘度が上昇する。つまり CRR が大きいほど粘度が上昇する。Vogel 温度では粘度が無限大になるので、CRR は無限大に大きくなり、高分子そのものがひとつの巨大な CRR となる。このような CRR 同士の相互作用により粘度、分子鎖の運動性、分子の内部摩擦等が説明できる。

協同運動性は高分子のガラス転移領域において特に顕著になる。 T_g における CRR の体積の算定方法として、以下に示す二つの方法がある。一つ目は Solunov^{4.20)}, Saiter^{4.21)}らの Adam-Gibbs Approach であり、 T_g における CRR の体積が T_g と Vogel 温度 T_∞ のみで決定されるモデルである。二つ名は Donth^{4.22)}, Tran^{4.23)}, Huth^{4.24)}, Hempel^{4.25)}らの Fluctuation Approach であり、ガラス転移領域での複素比熱から T_g における比熱の変化や温度の分布を読み取って T_g における CRR の体積を算出する方法である。



図 4.18 動的不均一構造

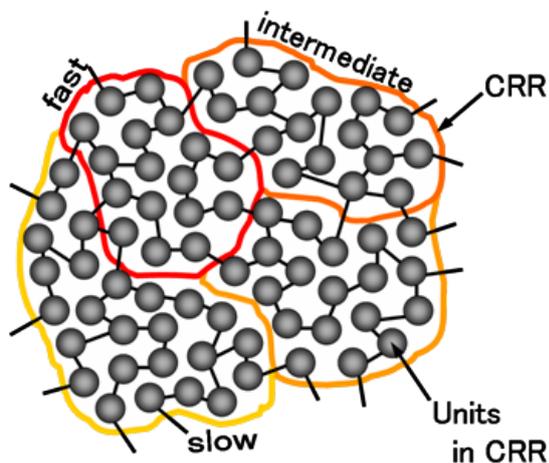


図 4.19 協同運動領域 (CRR)

4.4 ゴムの種類と特徴

4.4.1 原料ゴム

原料ゴムとは架橋剤や補強材などが配合されゴムが製品として作成される前の段階でのゴムである。これは生ゴムとも呼ばれ、ゴムの樹から採取される天然ゴムと、工場で生産される合成ゴムとに大別される^{4.26)}。天然ゴムであれば、ゴムの樹から採取された樹液を乾燥させたシートやブロック状、合成ゴムであれば、プラントで化学的に合成されたゲル状であることが多い。以下に天然ゴムと合成ゴムの詳細を解説する。また、原料ゴムの分類を図4.22に示す。

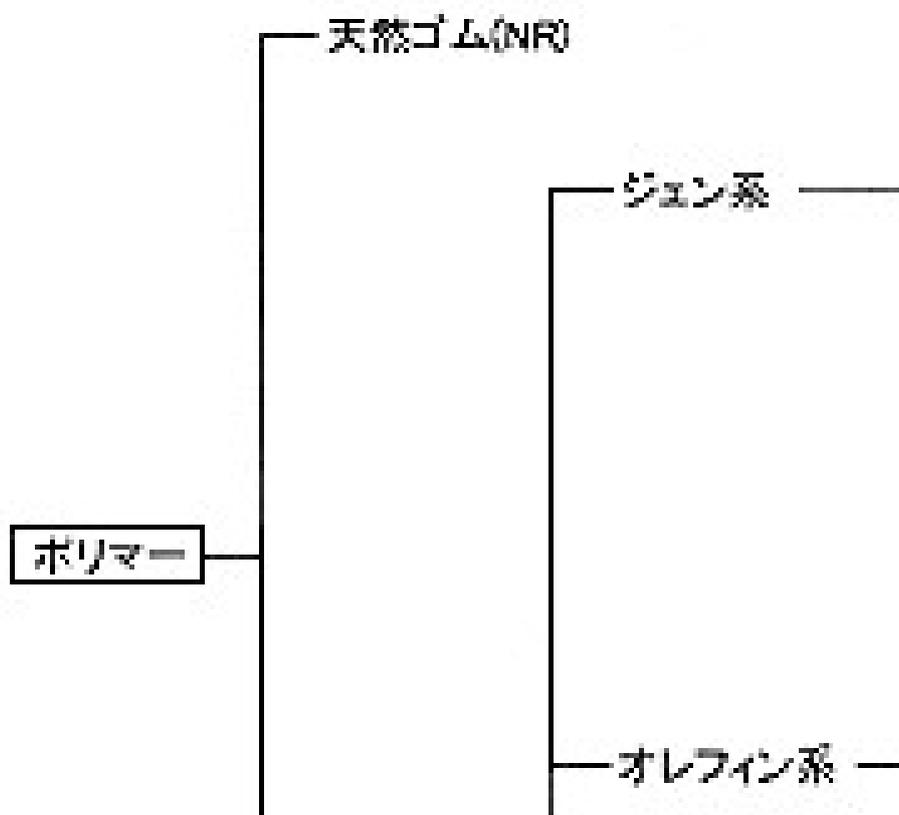


図 4.22 原料ゴムの種類と分類^{4.28)}

①天然ゴム(Natural Rubber)^{4.26)}

天然ゴムは基本的に北緯・南緯15度圏内の1年中高温多湿で強風の吹かない熱帯地方で栽培可能な、ヘベア・ブラジリエンス(Hevea brasiliense, 図4.20)というゴムの樹を図4.21に様に傷つけ、流れ出るゴムラテックスと呼ばれる樹液から採取される天然由来のゴムである。分子量が高くゴム質がよくて収穫が多いという工業用原料としての条件を満たし、かつ企業栽培の対象となっているのはヘベア・ブラジリエンスだけである。生産国は主に、タイ、インドネシア、マレーシアである。自然由来であるため、若干不純物が混入しているものの、ゴムラテックスの化学構造はポリイソプレンであり、炭素と水素のみで構成されている。天然ゴムそのものに種類は無いが、樹液を採取した後の加工方

法により、リブドスモークドシートやペールクレープなど、いくつか性質の異なる原料ゴムが造られている^{4.27)}。現在までに様々な合成ゴムが開発されてきたが、天然ゴムの強度に匹敵するような合成ゴムはいまだ開発されておらず、特に高い強度を求められるゴム製品には天然ゴムが使用されている。



図 4.20 ヘベア・ブラジリエンス



図 4.21 樹液の採取

②合成ゴム(Synthetic Rubber)^{4.26)}

合成ゴムは天然ゴムとは異なり、人工的に合成されたゴムの総称である。非常に多くの種類が存在し大部分は石油から作られている。合成ゴムの種類により製造方法の詳細は異なるが、大まかな作業の流れは種類によらず同様に、石油からモノマーを作り、さらにモノマーを重合または重縮合させ合成ゴムにするという手順を経ている。合成ゴムは非常に多くの種類があるため、しばしば汎用ゴムと特殊ゴムに分類する。前者はタイヤなどに用いられる大量消費型のゴムでありスチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴムなどがある。後者は、その特性が重要視されているゴムであり、アクリロニトリルブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴムなどがある、これらは消費量こそ少ないものの、用途は多岐にわたっている。

15世紀末にコロンブスによって文明社会に紹介された天然ゴムは約500年という古い歴史を持つゴムだが、アマゾン川流域の野生のゴムの樹からの採取に頼っていたため、生産性が低く、品質も安定しないという欠点を持っていた。しかし、1876年にイギリスはヘベア・ブラジリエンスの種子を原産地であるアマゾン川流域からイギリスに運び、ロンドンでの発芽に成功させた。この成功によりイギリスは東南アジアでゴムの樹の農園を作り、1900年ごろからイギリスは世界の天然ゴムを独占するようになった。

しかしながら当時は貴重な物性を持つ物質であったため、19世紀後半に自動車工業や諸産業が発展していくと、アメリカやドイツでは天然ゴムの入手が困難になった。そしてこれらの国々では次々と合成ゴムが開発されるようになる。結果、需要に対応できなかった天然ゴムは合成ゴムに生産量を追い越され、現在では合成ゴムが年間1000万トンに対し天然ゴムは年間500万トンが消費されている。

4.4.2 ゴムの特徴

代表的なゴムの物性を表4.1, 表4.2, 表4.3にまとめる.

表 4.1 ゴムの物性表 1^{4.29)}

一般名	クロロプレンゴム	天然ゴム	スチレンブタジエ ンゴム	ブチルゴム
略称	CR	NR	SBR	IIR
引張強度(MPa)	5~25	3~35	2.5~30	5~20
伸び率(%)	100~1000	100~1000	100~800	100~800
硬度(度)	10~90	10~100	30~100	20~90
電気絶縁性($\Omega \cdot \text{cm}$)	$10^{10} \sim 10^{12}$	$10^{10} \sim 10^{14}$	$10^{10} \sim 10^{15}$	$10^{15} \sim 10^{18}$
高温使用限界($^{\circ}\text{C}$)	130	120	120	150
低温使用限界($^{\circ}\text{C}$)	-30~-40	-50~-70	-40~-65	-30~-60
ガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)	-45	-69~-74	-44~-46	-67~-75
反発弾性	○	◎	○	×
引裂強度	○	◎	△	○
圧縮永久ひずみ	○	◎	△	△
耐屈曲亀裂性	○	◎	○	◎
耐摩耗性	◎	◎	◎	○
耐老化性	◎	○	○	◎
耐オゾン性	◎	×	×	◎
耐光性	◎	○	○	◎
耐炎性	○	×	×	×
耐放射線性	△	△	○	×
耐水性	◎	◎	◎	◎
耐油性	○	×	×	×
耐溶剤性	×	×	×	△
耐酸性	△	×	×	◎
耐アルカリ性	◎	○	○	◎
耐ガス透過性	○	○	○	◎
主な用途	電線被服材 防振ゴム 接着剤	大型タイヤ 履物 ホース	タイヤ 履物 床タイル	タイヤチューブ 防振ゴム 電線被服材

◎ : 優 ○ : 良 △ : 可 × : 不可

表 4.2 ゴムの物性表 2^{4.29)}

一般名	イソプレングム	ブタジエンゴム	アクリロニトリル ブタジエンゴ ム	シリコンゴム
略称	IR	BR	NBR	Q
引張強度(MPa)	3~30	2.5~20	5~25	3~15
伸び率(%)	100~1000	100~800	100~800	50~500
硬度(度)	20~100	30~100	20~100	30~90
電気絶縁性($\Omega \cdot \text{cm}$)	$10^{10} \sim 10^{15}$	$10^{14} \sim 10^{15}$	$10^{10} \sim 10^{11}$	$10^{11} \sim 10^{16}$
高温使用限界($^{\circ}\text{C}$)	120	120	130	280
低温使用限界($^{\circ}\text{C}$)	-50~-70	-70	-40~-50	-70~-120
ガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)	-63~-72	-95~-110	-47~-22	-118~-132
反発弾性	◎	◎	△	○
引裂強度	○	○	△	△
圧縮永久ひずみ	◎	△	○	◎
耐屈曲亀裂性	◎	△	○	△
耐摩耗性	◎	◎	○	△
耐老化性	○	○	○	◎
耐オゾン性	×	×	×	◎
耐光性	○	×	△	◎
耐炎性	×	×	×	△
耐放射線性	△	×	△	○
耐水性	◎	◎	◎	○
耐油性	×	×	◎	△
耐溶剤性	×	×	×	×
耐酸性	×	×	△	○
耐アルカリ性	○	○	○	◎
耐ガス透過性	○	○	○	△
主な用途	タイヤ 履物 ベルト	タイヤ 履物 防振ゴム	オイルシール ガスケット 印刷ロール	医療用品 電気絶縁材 耐熱製品

◎：優 ○：良 △：可 ×：不可

表 4.3 ゴムの物性表 3^{4.29)}

一般名	エチレンプロピレンゴム	フッ素ゴム	ウレタンゴム	アクリルゴム
略称	EPDM	FKM	U	ACM
引張強度(MPa)	5~20	7~20	20~45	70~12
伸び率(%)	100~800	100~500	300~800	100~600
硬度(度)	30~90	50~90	60~100	40~90
電気絶縁性($\Omega \cdot \text{cm}$)	$10^{12} \sim 10^{16}$	$10^{10} \sim 10^{14}$	$10^9 \sim 10^{12}$	$10^8 \sim 10^{10}$
高温使用限界($^{\circ}\text{C}$)	150	300	80	180
低温使用限界($^{\circ}\text{C}$)	-40~-60	-10~-50	-30~-60	-10~-30
ガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)	-50~-58	-7~-25		
反発弾性	○	△	◎	△
引裂強度	△	○	◎	△
圧縮永久ひずみ	○	△	◎	○
耐屈曲亀裂性	○	○	◎	○
耐摩耗性	○	◎	◎	○
耐老化性	◎	◎	○	◎
耐オゾン性	◎	◎	◎	◎
耐光性	◎	◎	◎	◎
耐炎性	×	◎	△	×
耐放射線性	△	△	○	△
耐水性	◎	◎	△	△
耐油性	×	◎	◎	◎
耐溶剤性	×	◎	△	×
耐酸性	○	◎	×	△
耐アルカリ性	◎	○	×	△
耐ガス透過性	△	△	△	△
主な用途	電線被服材 窓枠ゴム ホース	パッキング材	ソリッドタイヤ 高圧パッキング	オイルシール 高温耐油製品

◎：優 ○：良 △：可 ×：不可

4.4.3 試料として選択したゴムの紹介

試料として選択したゴムを以下に挙げる.

- ①クロロプレンゴム(Chloroprene Rubber : CR)
- ②天然ゴム(Natural Rubber : NR)
- ③スチレンブタジエンゴム(Styrene Butadiene Rubber : SBR)
- ④ブチルゴム(Isobutene Isoprene Rubber : IIR)

これらのゴムのうち, CR, NR, SBR は緩衝ゴムとして一般的であり, 道路橋のゴム支承^{4.30)}にも用いられていることから試料に選択した. また, IIR は防振ゴム^{4.31)}として用いられているため試料に選択した. 防振や防音という観点からすれば, ゴムの種類はある程度決定される. しかし, 緩衝材と防振ゴムを比較すると, 作用する力, 振動の周波数, 使用される頻度や期間などが異なるため, 防振ゴムが緩衝材にも適していると一概には言い切れない.

4.4.4 試料として選択したゴムの特徴

試料として選択した四種類のゴム特徴, 分子構造, ガラス転移温度を以下に示す.

①クロロプレンゴム(Chloroprene Rubber : CR)

最も古い時期から使用されている合成ゴムであり, 耐油性, 耐薬品性, 耐熱性がよいという特徴を持つ. それぞれの性質に対しては, それに特化したゴムのほうが優れているが, 全体的に性質のバランスのとれたゴムである. 試料とした他のゴムに比べガラス転移温度が -45°C と高温で, 低温時に脆性的になりやすい傾向があるため, 低温時の使用には不向きである. クロロプレンゴムの分子構造を図 4.23 に示す.

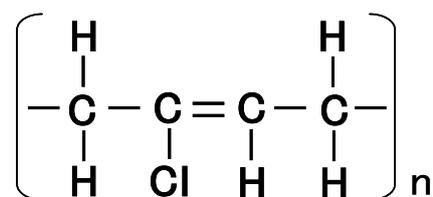
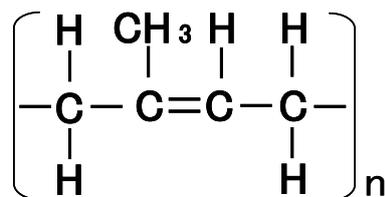


図 4.23 クロロプレンゴムの分子構造^{4.26)}

②天然ゴム(Natural Rubber : NR)

原料が天然由来のゴムであり, ヘベア・ブラジリエンスという樹木から取れる樹液から作られる. 弾性, 耐摩耗性など機械的強度が大きい, 耐熱性や耐油性が悪いという特徴を持つ. その他, 原料が天然ゆえの物性のばらつき, ゴミなどの異物混入, 価格変動などが多少あるが, 近年は改善される傾向にある.

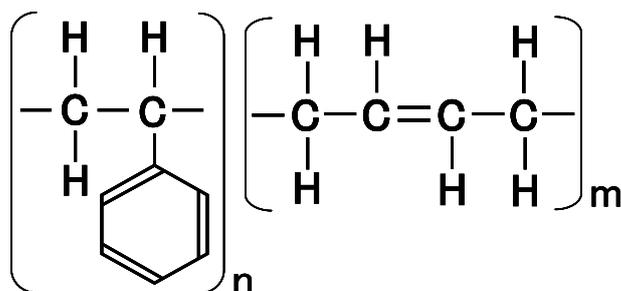
天然ゴムの分子構造は図 4.24 に示すイソプレンであり, これが数多く結合して分子鎖を形成している. 化学的に合成したイソプレンから作られたゴムは, 原料が天然由来である天然ゴムと区別してイソプレンゴム(Isoprene Rubber : IR)という. イソプレンゴムは天然ゴムより防振性能に優れる反面, 高価である.

図 4.24 天然ゴムの分子構造^{4.26)}

③スチレンブタジエンゴム(Styrene Butadiene Rubber : SBR)

弾性，強度，耐摩耗性のバランスがよく加工しやすい反面，耐熱性，耐油性が悪いという特徴を持つ．また十分な強度を得るためにはカーボンブラックなどの補強材が多量に必要な．比較的低価格で，主にタイヤ用として多量に生産されているゴムである．

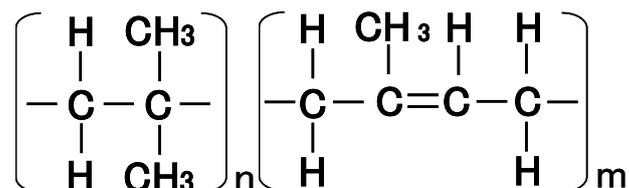
スチレンブタジエンゴムの分子構造は図 4.25 に示すようなスチレンとブタジエンがランダムに結合し分子鎖となるランダム共重合体²³⁾である．

図 4.25 スチレンブタジエンゴムの分子構造(左がスチレン，右がブタジエン)^{4.26)}

④ブチルゴム(Isobutene Isoprene Rubber : IIR)

耐熱性，耐薬品性に優れる化学的に安定なゴムである．他のゴムと混ざりにくく，耐油性が悪いという特徴を持つ．また，反発弾性が非常に小さく，防振性能に優れるという性質を持つので防振ゴムや防音材として用いられる．

ブチルゴムの分子構造は図 4.26 に示すような構造であり，多量のイソブチレンに対し，少量のイソプレンが結合することで，分子鎖を形成している．

図 4.26 ブチルゴムの分子構造(左がイソブチレン，右がイソプレン)^{4.26)}

4.5 ゴムの配合

4.5.1 ゴム製品の作成手順 4.26)

ゴム製品には軟らかく、大変形しても復元する性能が求められることが多いので、ふつうは加硫ゴム(架橋されたゴム)の状態で作品となる。原料ゴムをそのまま製品として使用する事は稀である。ゴムは原料ゴムに配合する架橋剤や架橋補助剤の種類、加硫法、加硫時間によっても性質が大きく変化する。本節では一般的なゴム製品の作成手順について解説する。通常、ゴム製品は次のような手順で作成される。この作成手順をフローチャートにして図 4.27 に示す。

- ①原料ゴムを素練りする。
- ②素練りした原料ゴムに配合剤を加える。
- ③目的の形に成形する。布や繊維などといっしょに成形することもある。
- ④加熱して架橋させる。

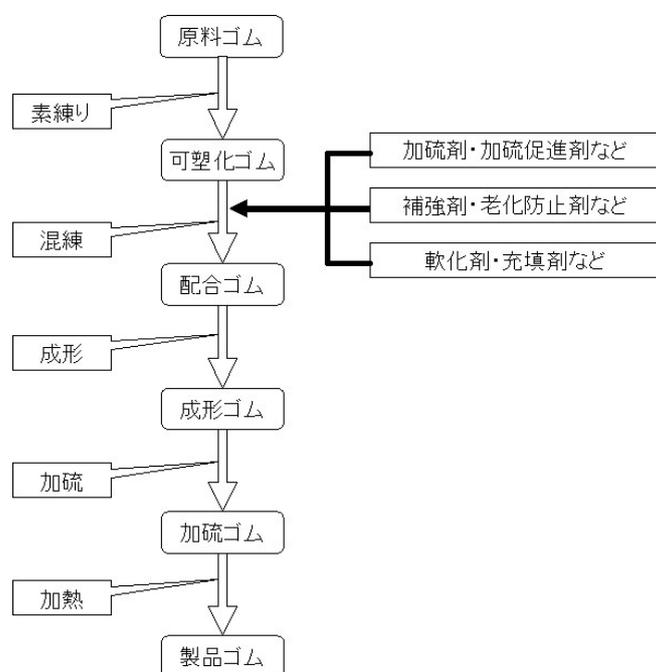


図 4.27 ゴム製品の作成手順

4.5.2 ゴムの配合設計 4.32)

ゴム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。配合設計を変えることにより、ゴムの物性は大きく変化する。ゴム製品は、品種が多く使用条件が種々異なっているため、それらに合った物を作る必要があり、非常に多くの原料ゴム、配合剤等を使っている。従って、製品の要求性能を満足させ、加工性、コストを考えながら配合を立てる必要がある。それらに対応したゴムを作成するため多くの配合剤が存在する。

通常、配合設計や材料評価には重量分率(phr)という値を用いる。重量分率は原料ゴムの重量やゴム試料の重量を 100%と定義したときに、配合剤の重量が何%になるかという指標である。特に配合設計を行う際には原料ゴムの重量を 100%と定義し、どれぐらいの重量分率で配合剤を加えるか考える。

4.5.3 配合剤の種類と目的^{4.23)}

本節では、原料ゴムからゴム製品になるまでの過程でゴムに配合される配合剤の種類と目的を紹介する。主な配合剤の分類を図4.28に示す。さらに、各配合剤の効果について述べる。

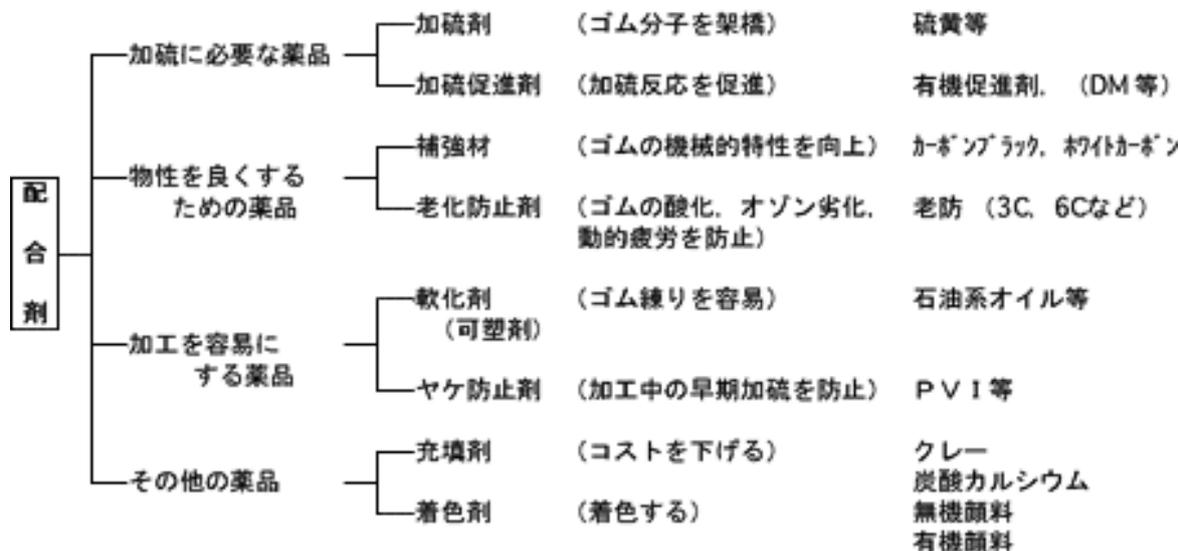


図4.28 配合剤の分類^{4.28)}

①架橋剤(Vulcanizing agent)^{4.31)}

ゴムの分子鎖を架橋し、ゴム弾性を持たせるための配合剤を架橋剤という。ゴムは基本的に長い分子鎖が絡み合っていてできている。架橋する前のゴムでは、分子鎖同士が結合されていないため、分子鎖は動くことができる。このため、ゴム弾性が発揮されず、ゴムを変形させるとその変形が残る。そこで架橋剤により分子鎖の一部を他の分子鎖の一部と結合させ、橋架け構造を作ることによって、分子鎖は三次元の網目状になる。これを架橋という。架橋を行うことで、ゴムはゴム弾性を示すようになり、大変形を与えても元の形状に戻るようになる。また、架橋部分が多いか少ないかにより、ゴムのように軟らかいものから、エボナイトのように硬い物質まで様々な物質を作ることができる。代表的な架橋剤として硫黄(Sulfur)が挙げられる。硫黄は、特にイソプレンからなる天然ゴム系のゴムに用いられる。天然ゴム系のゴムは生ゴムに硫黄を加え、加熱することで架橋される。この工程を特別に加硫という。硫黄以外の架橋剤として有機過酸化物、金属酸化物、有機アミン化合物などがある。

②架橋促進剤(Accelerator of vulcanization)^{4.31)}

架橋促進剤とは、架橋剤と併用することにより、架橋時間の短縮、架橋温度の低下、架橋剤使用量の低減、ゴムの品質向上などを目的とした配合剤である。

③架橋促進助剤(Activator of vulcanization)^{4.31)}

架橋促進剤を活性化し、架橋促進剤の効果を助ける配合剤を架橋促進助剤という。

④架橋遅延材(Retarders of vulcanization)^{4.31)}

ゴムの加工中に、架橋促進剤が活性化しすぎてしまい、架橋が進行してしまう現象をスコーチ(Scorch)という。スコーチによりゴムの可塑性が無くなり、ゴムの加工が難しくなる。スコーチを防止する目的で使用される配合剤を、架橋遅延剤という。

⑤補強材(Reinforcing agent)^{4.31)}

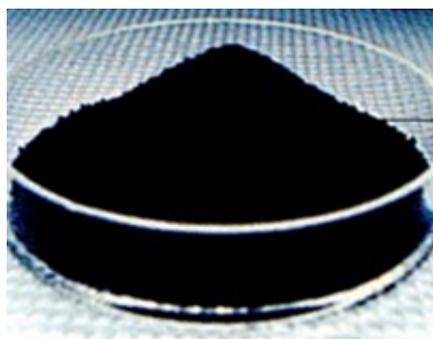
ゴム製品の硬度、弾性率、耐摩耗性など機械的な強度を高めるための配合剤を補強材という。補強材は天然ゴムにおいても重要であるが、合成ゴムには原料ゴムのままでは機能を発揮することができないゴムも多く、特に重要である。補強材として頻繁に用いられるカーボンブラックとシリカについて以下で述べる。

(1)カーボンブラック(Carbon Black : CB)^{4.32)}

カーボンブラックをゴムに配合することでゴムの硬度、耐摩耗性、反発弾性、耐候性等を高くすることができる。これをカーボンブラック補強と呼ぶ。図 4. 29 (A) に示すカーボンブラックと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、粒子の形状や大きさにより、様々な種類が存在する。多くのゴムに配合されており、一般的にゴムの黒い色はカーボンブラックによるものである。カーボンブラックの粒径は 10nm~800nm 程度であるが、粒径により補強の効果は変化し、粒径が小さければ小さいほど補強の効果は高くなる。

(2)シリカ(二酸化ケイ素 : SiO₂)^{4.32)}

ゴムに図 4. 29 (B) に示すシリカを配合することで、カーボンブラックと同様にゴムの耐摩耗性、反発弾性、耐候性、耐光性等を高くすることができる。カーボンブラックと異なる点は、製品として完成したゴムの色が黒色で無いことである。



(A) カーボンブラック



(B) シリカ

図 4. 29 代表的な補強材

⑥充填材(Fillers)・増容材^{4.31)}

ある一定の量の原料ゴムに対して混ぜることで、ゴム本来の性質を大きく変化させずに、嵩を増すために用いられるのが充填材である。補強効果やその他の効果に関わらず、ゴムに混ぜて嵩を増やすことのできる材料をすべて充填材としている。充填材によりゴムの嵩を増やすことができるので、ゴム製品の容積あたり単価を低くし、コストを低く抑えることができる。代表的な充填材として、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム(図 4. 30)、クレイなどがある。



図 4.30 炭酸カルシウムの粉末

⑦軟化剤(Softeners)・可塑剤(Plasticizers)^{4.31)}

軟化剤や可塑剤はゴムに可塑性を与え、補強材や充填剤などの混入及び分散、加工性の改善などの目的で用いられる。軟化剤には、ゴムの分子鎖を切断することで可塑化する化学的軟化剤と、ゴムの分子間に作用する引力を低減する物理的軟化剤がある。軟化剤や可塑剤には石油系のオイルなどが多く用いられている。

⑧粘着剤(Tackifiers)^{4.31)}

ゴムに粘着性を与えることにより加工性を改良する配合剤で、特に合成ゴムにおいて重要である。

⑨硬化剤(Stiffeners)^{4.31)}

架橋する前のゴムに加えて、ゴムを硬くし、型崩れを防ぐために用いる配合剤を硬化剤という。

⑩分散剤(Dispensing agents)^{4.31)}

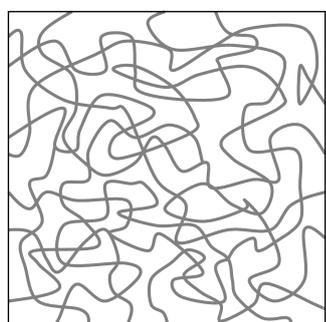
ゴムに補強材や充填剤を配合する場合、ゴムの中で偏りがあると、均一な品質のゴム製品を作ることができない。このため、ゴムの中に補強材や充填剤を均一に分散させる必要があり、このために使用される配合剤を分散剤という。

4.5.4 ゴムの架橋^{4.34)}

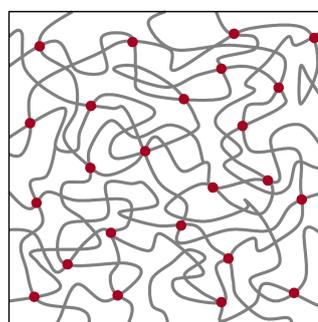
原料ゴムにはそのままの状態でも弾性を発揮するものがあるが、分子鎖同士が架橋点により固定されていないため、引っ張ると弱い力でも元の形に戻らなくなり、強く引っ張ると簡単に破断してしまう。しかし、1839年にアメリカのチャールズ・グッドイヤー(C. Goodyear)が偶然、原料ゴム(天然ゴム)に硫黄を混ぜ加熱することで、著しく強靱な弾性を有し、通常の下で流動せず、製品として形を保つことができるようになった。この過程を加硫と呼び、このようにして作成されたゴムを加硫ゴムと呼ぶ。この発見により以後、ゴムは材料としての価値が上昇し、ゴム工業が盛んになった。

加硫は原料ゴムに硫黄を添加し、加熱することであるが、この時ゴムの鎖状分子同士が化学結合する。これを架橋という。化学結合であるため、加硫によって架橋したゴムは温度を上げても架橋が切れる事はない。そのため、ゴムの成形は加硫する前に行う必要がある。また、温度を高くしても軟らかくなることは無いので、プラスチックのように溶かして再利用することは出来ない。

架橋する前のゴムは、**図 4.31 (A)**のように分子鎖が架橋されて固定されていない。このため、変形させたときに分子鎖がすり抜けて塑性変形し、変形は完全には回復しない。これが、架橋することにより**図 4.31 (B)**に示すように分子鎖同士が接続され、三次元の網目構造となる。こうすることにより、大変形させても、元の形に復元するゴム特有の性能を発揮するようになる。上で述べたような、未架橋ゴムと架橋ゴムの変形の様子を**図 4.32**に示す。

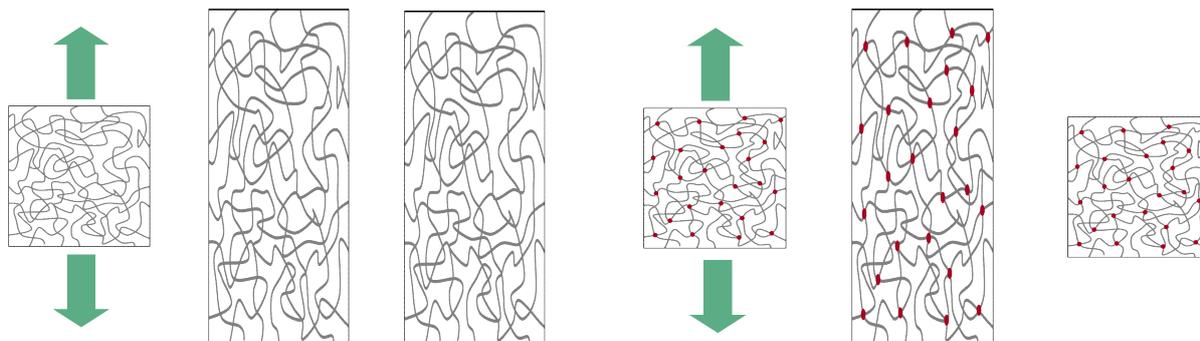


(A) 架橋されていない高分子鎖



(B) 架橋点が形成された高分子鎖

図 4.31 ゴムの架橋構造^{4.34)}



(A) 未架橋ゴムの変形

(B) 架橋ゴムの変形

図 4.32 未架橋ゴムと架橋ゴムの変形^{4.34)}

4.5.5 架橋剤の配合量によるゴムの性能の変化^{4.34)}

ゴム中の架橋点の数は、ゴムに配合する架橋剤の量によって調節できる。架橋剤の量を増せば、架橋点の数は多くなり、ゴムは硬くなる。架橋点が適度に存在している場合は一般的なゴムとなるが、極端に架橋点を多くすると、エボナイトと呼ばれる樹脂状の材料になる。エボナイトは万年筆の柄やボウリングの球などに用いられる。このような架橋点数の変化を図4.33に示す。架橋剤の種類にもよるが、一般的なゴムに含まれる架橋剤の配合量は、重量分率で数%程度であり、重量分率が30%以上になると、エボナイトになる。

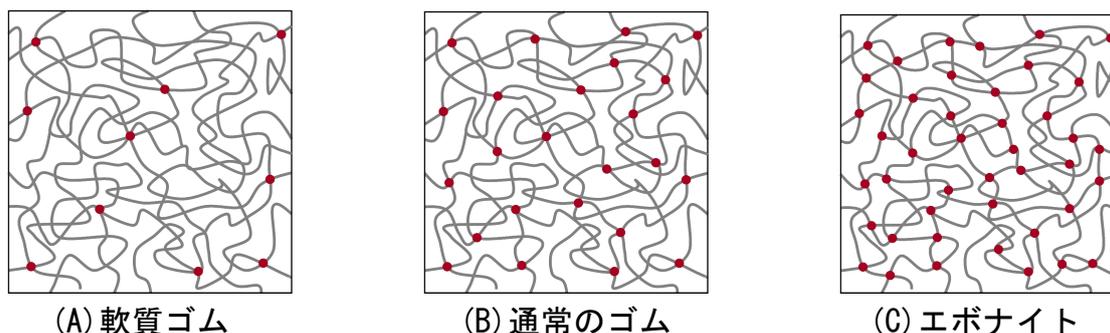


図 4.33 架橋点数によるゴムの物性変化

前述したように、架橋剤の配合量により、ゴムは様々な材料に変化する。架橋剤の配合量が重量分率で数%程度であれば、ゴムはゴムとしての特性を発揮する。この場合、架橋剤の配合量はゴムの低ひずみ領域における応力や弾性率と関係があるといわれている。このため、低ひずみ領域でのゴムの応力-ひずみ関係に関して提案されている、Neo-Hookean式では式中に架橋点密度(単位体積あたりの架橋点数)が登場する^{4.32)}。さらに、ゴムに微小なひずみを与えた際に発生する応力や、動的粘弾性測定で測定される貯蔵弾性率から架橋点密度を求める式が、Floryらにより提案されている^{4.35)}。

4.5.6 ゴムの補強^{4.34)}

前述のように、ゴムを工業的に利用する場合、硬度、弾性率、耐磨耗性、耐候性などを向上させるために、ゴムに補強材が配合される。本節では代表的な補強材として、カーボンブラックに注目し、その補強メカニズムについて解説する。

ゴムにカーボンブラックを配合すると、カーボンブラック粒子にゴムの分子鎖の末端部分が結合する。このため分子鎖は端部で固定されている状態になり、分子鎖全体の運動性が低下する。分子鎖の運動性が低くなれば、ゴムを変形させるのに必要なエネルギーは多くなり、変形させるために必要になる力も大きくなる。このように、補強材は周囲の分子鎖の運動を拘束することにより、ゴムの硬度や弾性率を上昇させる。図 4.34 にカーボンブラックにより補強された架橋ゴムの構造をまとめる。また、カーボンブラックの構造を図 4.35 に示す。

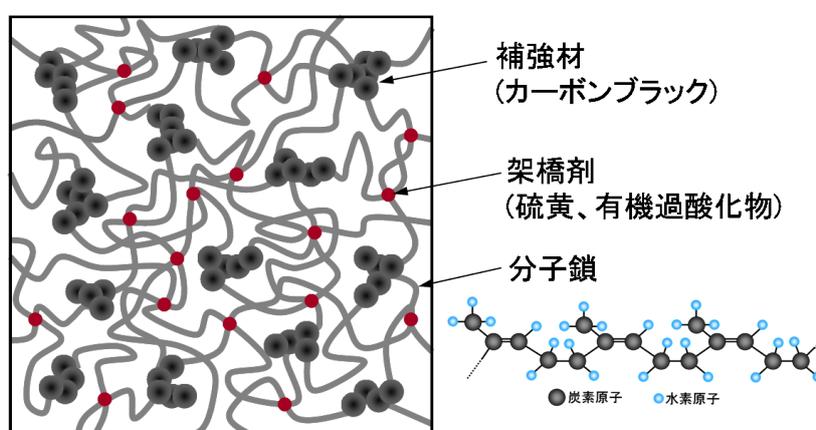


図 4.34 カーボンブラックにより補強された架橋ゴムの構造

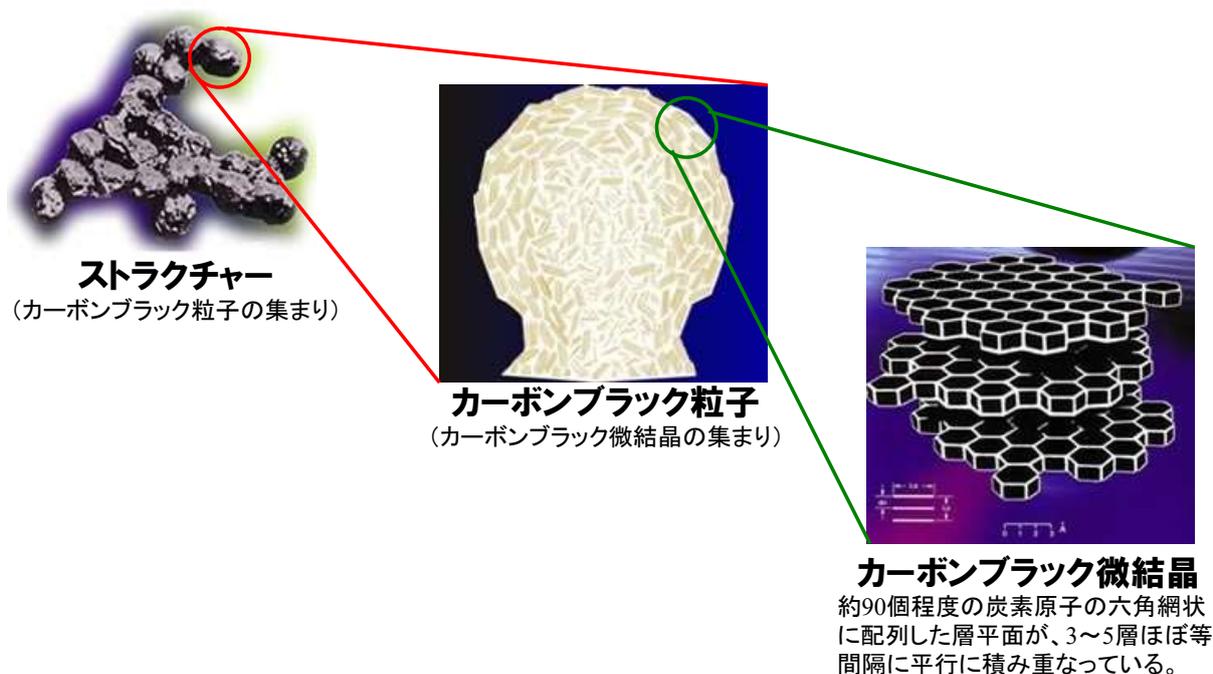


図 4.35 カーボンブラックの構造^{4.36)}

4.5.7 補強材の配合量によるゴムの性能の変化^{4.32)}

本節では、補強材の配合量によるゴムの性能変化について、カーボンブラックを補強材の例として解説する。

①硬度

補強材の配合量が増加していくにつれて、硬度や初期弾性率は上昇していく。このメカニズムは前節で解説したとおりである。硬度が同じであっても、ゴムの種類によりカーボンブラックの配合量は異なり、このことから、補強効果はゴムの種類により異なると言える。

②破断強度と破断ひずみ

カーボンブラック配合量と破断強度の関係は、ゴムの種類やカーボンブラックの種類によって異なる。これらの関係を図に示す。図に様にどちらも複雑な挙動を示すが、一般的にはカーボンブラックの配合量の増加に伴い、破断強度は上昇する。しかし、逆に配合量が多くなりすぎると破断強度は低くなっていく。このことから、破断強度を最大にする最適なカーボンブラック配合量が存在することが分かる。また、破断ひずみはカーボンブラック配合量の増加に伴い減少していく。破断強度と破断ひずみは配合より、ゴムの種類に強く依存しており、配合について検討する以前に、種類の選定が重要になるといえる。

③耐候性

耐候性とはゴムを屋外で使用した際の老化に対する抵抗性のことである。カーボンブラックの配合量が多くなると耐候性は向上する。これは様々な劣化要因の中でも紫外線による劣化を防ぐためである。カーボンブラックには光の遮蔽効果があり、ゴムにとって有害な紫外線を遮蔽することができるので、紫外線による劣化をゴム製品の表面にとどめることができる。

第5章

ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

5.1 本章の内容

本章ではゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動について解説する。ゴム弾性では分子鎖や三次元ネットワーク構造といったミクロな観点から出発し、ゴムの非線型挙動やエントロピー弾性、エネルギー弾性についてまとめる。

静的粘弾性挙動とは外部からの刺激(応力や変位)が時間的変化しない場合、または非常に変化が遅い場合の粘弾性体の挙動である。具体的には粘弾性体の応力緩和やクリープなどがこれに該当し、いずれも変位が一定の場合と、応力が一定の場合の挙動である。さらに、ゴムの応力-ひずみ関係を記述する式をいくつか詳解し、それぞれの式がどのような仮定の下で導出され、どのような特徴があるのかまとめる。

本章の構成は以下のようにになっている。

5.2 ゴム弾性と非線型挙動

ゴムが工業的に重要な材料になったのは、他の材料に比べ軟らかく良く伸び、大きく変形しても復元する性能を有しているためである。ここでは、このような特徴的な性能がなぜ発揮されるのか、分子鎖などゴムの構造をもとに解説する。

5.3 ゴムの静的粘弾性挙動

応力緩和やクリープなどの静的な粘弾性挙動を理解するために、粘弾性体について弾性を表すバネと粘性を表すダッシュポットという二つの模型を用いてモデル化する。これにより粘弾性体は二種類の粘弾性模型としてモデル化することができる。それぞれの粘弾性模型について応力緩和とクリープを記述できるか検討した。

5.2 ゴム弾性と非線型挙動

5.2.1 ゴムの力学的特徴

主なゴムの力学的特徴をまとめると、以下の六つになる^{5.1)}。

- ① ゴム弾性(エントロピー弾性)により、金属などに比べ格段に軟らかい。
- ② ひずみの大きさにより、支配的となる弾性成分が変化する。
- ③ 応力-ひずみ関係がひずみ硬化型の非線型挙動となる。
- ④ 大きく変形させても復元する。
- ⑤ 粘性と弾性を併せ持つ粘弾性体である。
- ⑥ 明確な弾性域・塑性域を定義することができない

これらの力学的特徴のうち、材料としてのゴムの価値を高めているのは、①と④を両方有している点である。ゴムとその他の様々な材料との弾性率の値を表5.1にまとめる^{5.2, 5.3)}。この表より、ゴムは金属やセラミックスなどに比べ格段に弾性率が低く、軟らかいことが分かる。他の材料に比べゴムが軟らかいのは、後述するように高分子特有のエントロピー弾性(ゴム弾性)が発揮されるためである。さらに、伸び率の高いゴムであれば、引張した際に、元の長さの8倍程度(ひずみ800%)は簡単に伸ばすことができ、はなすとほぼもとの長さ復元する。鋼材ではひずみで1%以上変形すると降伏して塑性領域に入り完全には復元しなくなるため、ゴムが復元するひずみ領域は、鋼材のそれよりはるかに大きい。鋼材に比べると、ゴムはHookの法則に従う領域が相対的に小さく、また鋼材ほど強度が高くないため、切断するのに必要な応力も小さい。このような二つの性能は、架橋することにより顕著に発現する物性である。

表5.1 主な物質の弾性率^{5.2, 5.3)}

物質名	物質の分類	弾性率(MPa)
鋼材	金属	20.0×10^4
アルミニウム	金属	7.00×10^4
鉛	金属	1.63×10^4
ダイヤモンド	セラミックス	71.4×10^4
NaCl	セラミックス	4.17×10^4
フリントガラス	セラミックス	5.50×10^4
水晶	セラミックス	6.10×10^4
炭素繊維	高分子	100×10^4
アラミド繊維	高分子	10.0×10^4
パラフィン	高分子	1.60×10^3
ポリエチレン	高分子	0.85×10^3
ポリスチレン	高分子	3.63×10^3
天然ゴム	高分子	1.5

5.2.2 エネルギー弾性とエントロピー弾性

ゴムなど高分子の弾性成分を分解してみると、エネルギー弾性(結晶弾性)とエントロピー弾性(ゴム弾性)に分解することができる。高分子の場合、特にエントロピー弾性が顕著に発揮されるが、一般的に両弾性は変形の際に同時に発揮される。このように二つの弾性が、分子鎖のどのような変化に起因しているのか、以下に述べる。

①エネルギー弾性(結晶弾性)^{5.4)}

図 5.1 のように主鎖分子中の原子価角，原子間隔または分子自身の変形，あるいは分子相互間の変位に基づいて生ずる弾性である。この弾性は金属など結晶構造の材料が発揮する弾性と同様に，外部からの力により原子間隔が広がり，元の安定な位置に戻ろうとするために生じる。これは，図 5.1 (A) から図 5.1 (B) のようにバネを引き伸ばして，原子間隔を広げ，バネが元に戻ろうとする挙動と等しい。

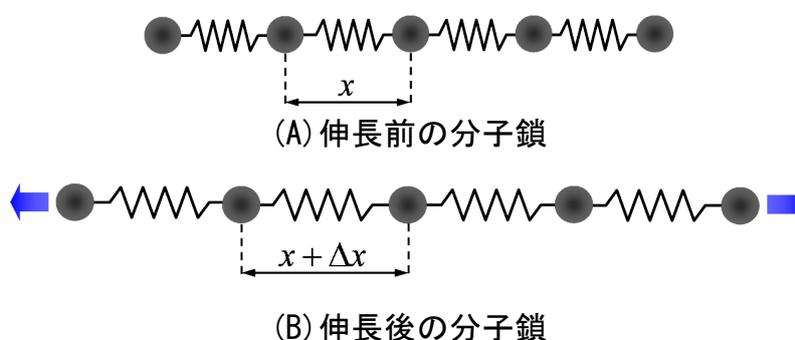


図 5.1 エネルギー弾性

②エントロピー弾性(ゴム弾性)^{5.4)}

分子がミクロブラウン運動によりランダムに運動することで，高分子鎖が最も安定な屈曲状態をとろうとして発現する弾性である。ゴムはエントロピー弾性を有しているために，金属などに比べ格段に軟らかい性質と，大変形させても塑性的になりにくく元の形状に復元する性質の二つを発揮する。エントロピー弾性については次節で詳しく解説する。

5.2.3 ミクロブラウン運動とエントロピー弾性

一般的なゴムは固体だが、他の固体と決定的に異なるところがある。それはゴムが液体と同じような性質を持っていることである。ゴムの分子は液体と同じようにブラウン運動^{5.5)}をしている。ブラウン運動とは本来、固体には見られず液体や気体のみに見られ、分子やコロイド微粒子（分子の集合体）が様々な方向に動き回って、自由に位置を変える運動を指す。ゴムは非常に長い分子鎖が、複雑にとぐろを巻いて絡み合っているため、分子全体として移動や回転はない。そのため液体のように流動はしないが、固体であるにもかかわらず、一本一本のゴムの分子鎖は、結合している鎖に沿って、分子の回転や振動による分子運動が非常に多く無秩序に起こっている。この運動は小さな分子鎖中の運動なので、ミクロブラウン運動と呼ばれている。

長い分子鎖の集合体であるゴムを静置している時は、図 5.2(A)のように糸毬状に丸まっているのが最も安定な状態であり、この状態では分子は乱雑であるためエントロピーは高い。しかし、図 5.2(B)のようにゴムの鎖の両端を手で持って引っ張って伸ばすと、真っ直ぐに整い、分子は乱雑な状態ではなくなるためエントロピーは低くなる。さらに、分子鎖は分子のランダムなミクロブラウン運動によって元の丸まった状態に戻ろうとし、張力すなわち弾力を発生する。このようにエントロピー弾性は分子のミクロブラウン運動に起因している。

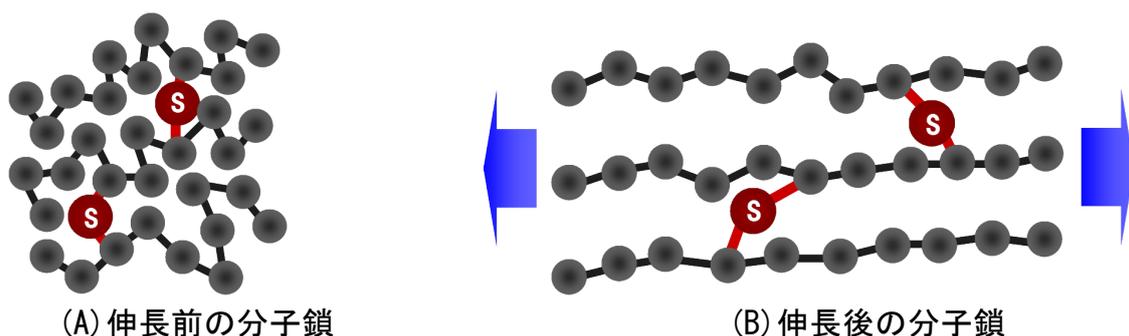


図 5.2 エントロピー弾性

ここでエントロピーという概念が出てくるが、これは乱雑さを表す状態量である。どんな物理的・化学的現象も整った状態(エントロピーの低い状態)から、より乱雑な状態(エントロピーの高い状態)へと変化する。これを熱力学の第二法則(エントロピー増大の法則)^{5.6)}という。熱などのエネルギーについて考えてみれば、あるところに局所的にエネルギーが存在していた場合、そのエネルギーが全体的に均一になり、系が安定する方向にエネルギーが移動する。自然界ではこれと逆方向にエネルギーが移動するようなことはない。熱力学の法則では、自由エネルギーを F 、内部エネルギーを U 、エントロピーを S 、温度を T とすると、次式のようなヘルムホルツ(Helmholz)の自由エネルギーの式^{5.6)}が成立することが知られている。

$$F = U - TS \quad \text{式 5.1}$$

5.2.4 エントロピー弾性における分子鎖の変形^{5.4)}

次に、分子鎖が具体的にどのように変形していくのか述べる。ここでは図 5.3 のような、簡単な高分子構造を持つポリエチレンを例に、分子鎖がどのように変形していくのか解説する。同図の X と X' は、C と C をつなぐ鎖を表す。そして同図を X から X' の方向から見ると図 5.4 のようになる。原子は近づくと反発するという性質があるため同図(1)の状態が存在するときが最も安定しており、この状態をトランス(Trans)という。また同図(2)の状態が存在するときが次に安定しており、この状態をゴーシュ(Gauche)という。そして同図(3)の状態が最も不安定である。これらの状態は図 5.5 におけるポテンシャルエネルギー Ω と内部回転角との関係において、それぞれピークの極小点で示されている。

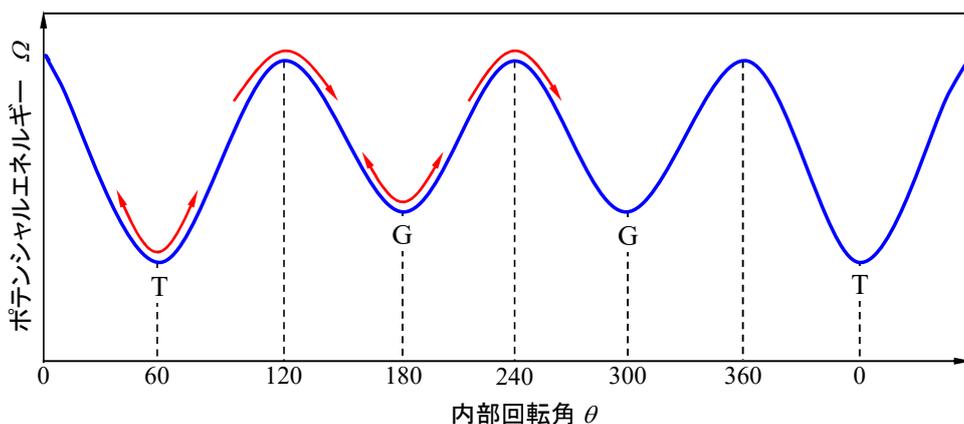
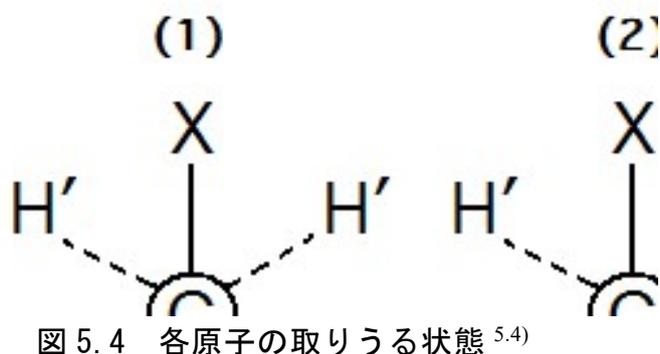
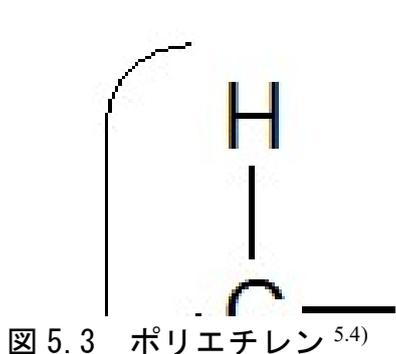


図 5.5 ポテンシャルエネルギーと内部回転角^{5.4)}

5.2.5 温度による高分子物質の状態変化^{5.4)}

ミクロブラウン運動など分子の運動性は、温度により大きく変化する。本節では温度による分子の運動性の変化に伴い高分子物質の状態がどのように変化するのかまとめる。

絶対温度を T ，ボルツマン定数を k とすると，分子の振動エネルギー ΔE は式 5.2 のより表される。

$$\Delta E = kT \quad \text{式 5.2}$$

そして，ガラス転移点 T_g より低い温度 T_1 の領域では，ポテンシャル障壁 ΔE のエネルギーが $\Delta E/kT_1 \gg 1$ である。これは温度 T_1 にある分子，原子の振動エネルギーよりはるかに大きい事を意味し，そのため図 5.5 のピークの極小点を中心にして，原子，分子は振動するのみで ΔE の障壁を超えることはできず，この状態では高分子鎖は動かずに止まっている。しかし温度が T_g に近づきそれ以上の温度 T_2 に上昇すると，原子，分子の振動エネルギーが ΔE の障壁を超える値 $\Delta E/kT_g=1$ ， $\Delta E/kT_2 \ll 1$ となる。すると分子鎖中の分子がミクロブラウン運動を行うようになり，長い分子鎖が回転運動を始める。さらに高い温度になると，分子鎖は回転運動だけではエネルギーを消費しきれずに，元にあった位置から次第にずれるように運動するようになる。つまり高分子は液体状になってしまう。この運動をマクロブラウン運動と呼ぶ。以上の説明から，図 5.7 に示すように，高分子は低分子(図 5.6)と異なり，同じ固体状態でも 3 態の変化が存在する。



図 5.6 温度による低分子物質の相変化^{5.4)}

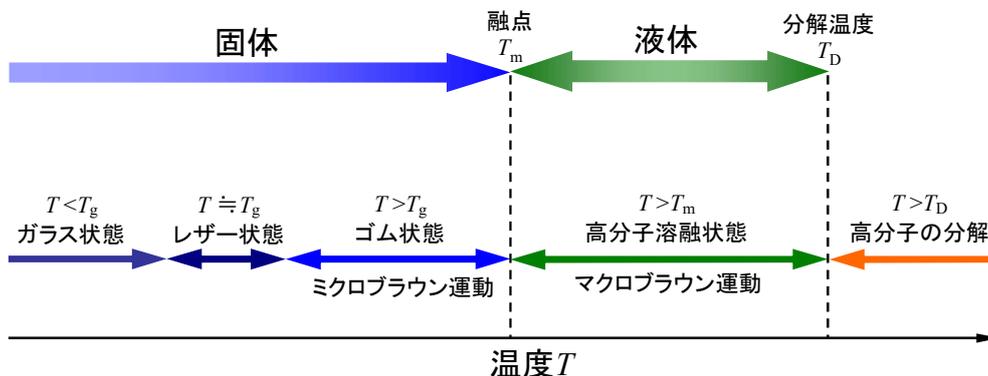
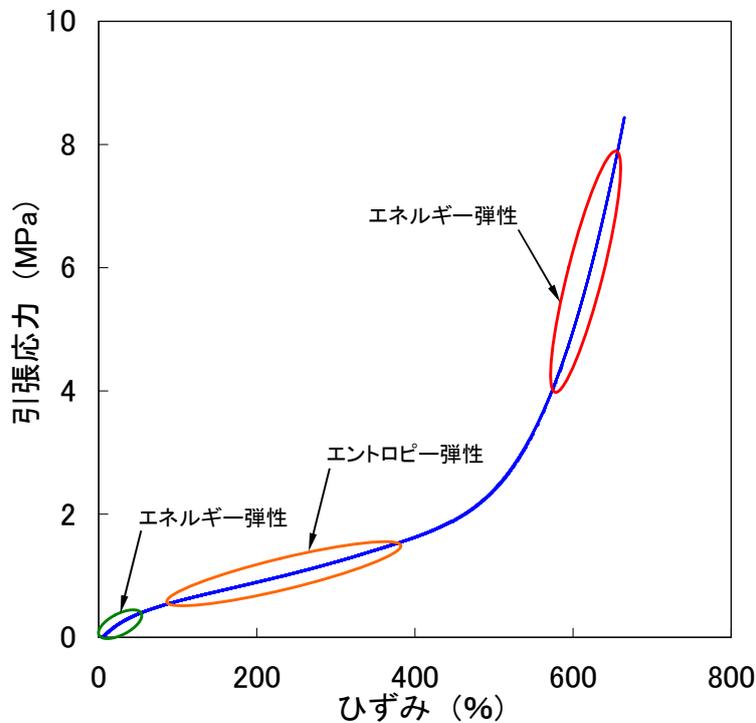


図 5.7 温度による高分子物質の相変化^{5.4)}

5.2.6 ゴムの非線形挙動^{5.7)}

ゴムについて一軸単純引張試験を行った場合、その引張応力-ひずみ関係は図5.8に示すような非線型挙動となる。このため、ゴムの応力-ひずみ関係全体ではHookの法則には従わず、鋼材のように降伏点や弾性域を定義し、応力-ひずみ関係の傾きである弾性率をひとつだけ決定するということはできない。ゴムがHookの法則に従うのはひずみが1%程度までである。

このようなゴムの応力-ひずみ関係の非線型性は、ひずみの大きさにより支配的となる弾性が異なるためである。前述のように、ゴムなどの高分子はエネルギー弾性とエントロピー弾性の二つを有しており、これらはひずみの大きさにより図5.8のように支配的になる。特にひずみが500%以上の高ひずみ領域では、ゴムの分子鎖は伸びきり、図5.8に示すようなエネルギー弾性が支配的となるため、ゴムは硬化(Hardening)していく。このためゴムはひずみ硬化型の挙動を示す。



ゴムの応力-ひずみ曲線における支配的な弾性の変化(一軸引張試験)

5.2.7 エネルギー弾性とエントロピー弾性の寄与率^{5.4)}

本節ではゴムの応力についての、エネルギー弾性とエントロピー弾性の寄与率を算出する。例えば、加硫されたゴムを単位長さ分だけ引張するのに必要な力を k とする。これを出来るだけゆっくり引張り、ゴムを等温変化させると次式が得られる。

$$dF = dU - TdS \quad \text{式 5.3}$$

そしてこのゴムを dl だけ引張ると、ゴムの内部エネルギー dU は kdl だけ増え、熱エネルギーは TdS だけ減る。ここで dU も dl も正であるのに対して、 dS は減少する事に注意

し式 5.3 を変形すると次式のようになる.

$$dU = kdl + TdS \quad \text{式 5.4}$$

そして式 5.3 と式 5.4 を足し合わせると, 次式となる.

$$dF = kdl \quad \text{式 5.5}$$

$$k = \frac{dF}{dl} = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T \quad \text{式 5.6}$$

よって, 式 5.1 と式 5.6 から次式が得られる.

$$k = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad \text{式 5.7}$$

このように式 5.7 から張力 k にはエネルギー弾性とエントロピー弾性の2つの要素で成り立っていることがわかる. 今度はゴムを長さ一定としたまま温度を変化させることを考える. 長さは一定なのでエントロピー U は変化せずに温度 T が変化するから, 式 5.3 は次式のようになる.

$$dF = dU - TdS - SdT \quad \text{式 5.8}$$

また式 5.4 も次式のようになる.

$$dU = TdS \quad \text{式 5.9}$$

式 5.8 と式 5.9 より次式が得られる.

$$dF = -SdT \quad \text{式 5.10}$$

$$S = -\frac{dF}{dT} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l \quad \text{式 5.11}$$

式 5.11 を長さ l で微分すると, 次式のようになる.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} \right) \quad \text{式 5.12}$$

また式 5.6 を T で微分すると, 次式のようになる.

$$\left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_l = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial l} \right) \quad \text{式 5.13}$$

よって, 式 5.12 と式 5.13 より以下の式が得られる.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = -\left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_l \quad \text{式 5.14}$$

式 5.14 を式 5.7 に代入すると以下の式が得られる.

$$k = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T + T \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_l \quad \text{式 5.15}$$

ここで上記の式は, 張力 k が既知な上, $(\partial k/\partial T)_l$ も実験で求める事ができる事から, $(\partial U/\partial l)_T$ も求められるようになる. よって張力 k のうち何割がエネルギー弾性であるの何割がエントロピー弾性か計算により求める事が可能である. この実験は図 5.9 のような, 試料の長さを一定にして温度を変化させる事により, 張力 k の温度変化を観察する実験である.

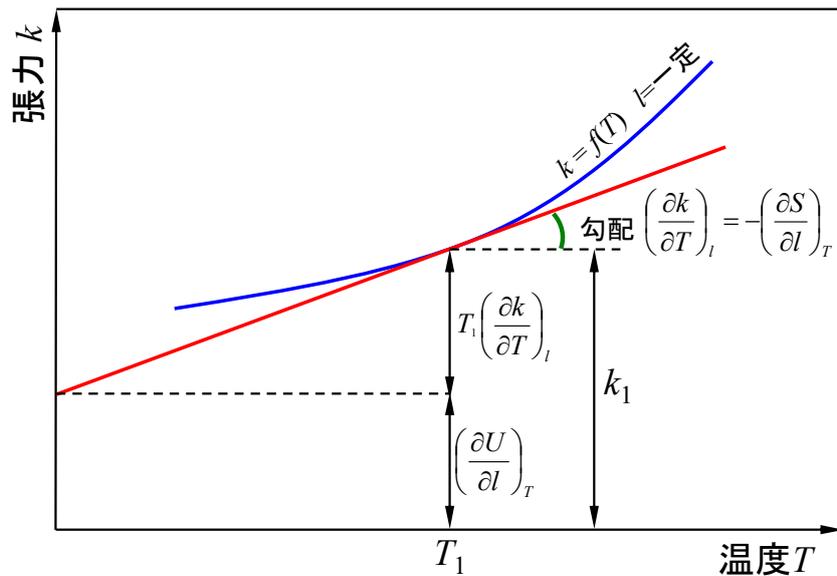


図 5.9 張力 k の温度変化^{5.4)}

5.2.8 ゴムの応力-ひずみ関係を表す式

ゴムの応力-ひずみ関係を表す式として以下に示す三つの式がある。以下に三つの式の特徴や適用範囲について述べる。

①Neo-Hookean 式^{5.8)}

この式は Kuhn, Guth, Mark らにより導かれた式であり，気体の分子運動などで用いられる統計力学の考え方を利用したものである。この式を導くにあたって，幾つかの仮定がなされている。まず一つ目は，「ゴム試料のマクロなひずみの大きさと，ゴム分子鎖のミクロなひずみの大きさが同じである」という仮定である。二つ目は，「ゴム試料中に，分子鎖は無数に存在するので，自然状態にある分子鎖の末端間距離(図 5. 10A と図 5. 10B)がガウス分布に従う」という仮定である。三つ目は「ゴムの分子鎖はどこも同じ弾性率を有している」という仮定である。一つ目の仮定は「アフィン変形」とも呼ばれる，二つ目の仮定は「ガウス鎖」と呼ばれ，統計力学の概念が導入されている。

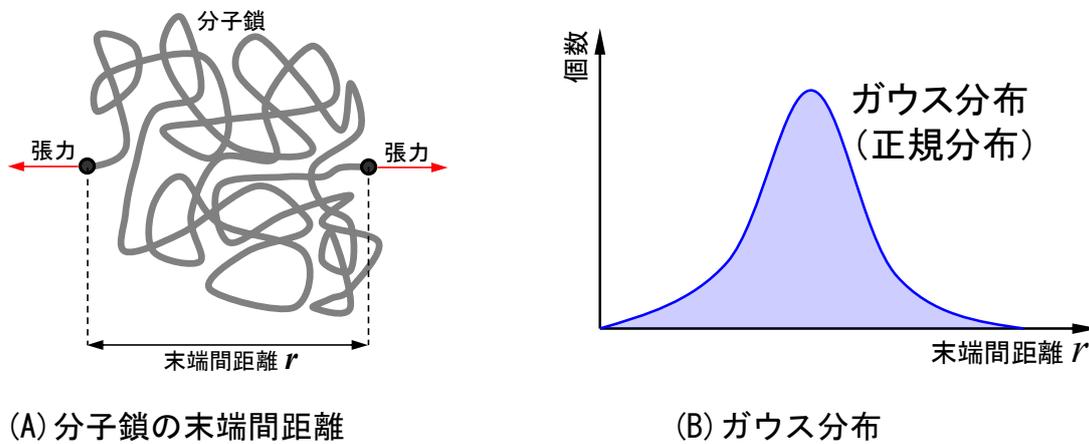


図 5.10 ガウス鎖の仮定

このようにして提案された式が Neo-Hookean 式^{5.3)}であり，式の形は式 5.16 の様になる。

$$\sigma = nkT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{式 5.16}$$

ここで， σ は応力， n は単位体積あたりの分子鎖の本数， k は Boltzmann 定数， T は絶対温度， λ は伸長率， G はせん断弾性率(剛性率)である。伸長率 λ とはゴムのように大変形する材料によく適応される物理量であり，試験体の初期長さ1としたとき，その何倍に伸びたかを表すものである。このため，ひずみ ε との関係は以下の式となる。

$$\lambda = \varepsilon + 1 \quad \text{式 5.17}$$

ひずみを用いると，式は次式のように書きなおすことができる。

$$\sigma = nkT \left\{ (\varepsilon + 1) - \frac{1}{(\varepsilon + 1)^2} \right\} = G \left\{ (\varepsilon + 1) - \frac{1}{(\varepsilon + 1)^2} \right\} \quad \text{式 5.18}$$

Neo-Hookean 式はゴムの応力-ひずみ曲線において，ひずみがゼロから 400%程度の比較的小さいひずみで実験結果と良く一致する。Neo-Hookean 式によるフィッティング結果を図 5.11 に示

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

す。この結果より、ひずみが400%(伸長率では4)程度までであれば Neo-Hookean 式により実験結果を良く表せることが分かる。しかし、ひずみが400%以上になると、実験結果との一致は悪くなる、これは先に述べた仮定のうち、ガウス鎖の仮定が成り立たなくなるためである。これは高ひずみ領域では、分子鎖は引き伸ばされた状態になり、分子の熱運動が束縛を受けるためである。Neo-Hookean 式を用いる際には、適用範囲について留意する必要がある。

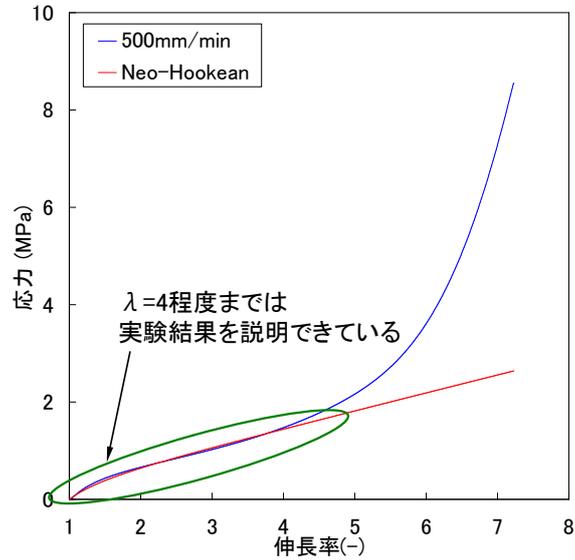


図 5.11 ゴムの引張応力-ひずみ関係と Neo-Hookean 式による理論曲線

②Mooney-Rivlin 式^{5.8)}

この式は、Neo-Hookean 式のように分子鎖などミクロな観点から導かれた式ではなく、ひずみエネルギー関数から求められたものである。この式のポイントは以下の三点である。

- (1)ゴムのよう到大変形が可能な弾性材料が応力を受けてひずんだとき、外部から与えられたエネルギーはひずみという形で、ゴム試料の中に貯蔵されると考える。このようにひずみに変化して貯蔵されているエネルギーをひずみエネルギーと呼ぶ。
- (2)ゴムについて一軸引張試験を行うと、ゴムが伸びるにつれて、引張している方向と直角方向にもひずみが生じる。ゴムは圧縮・引張による体積変化がほぼゼロの非圧縮性であるため、引張ひずみの増大に伴い、断面積が減少していく。このように、一軸引張により生じるひずみは三次元的なものであるため、ひずみはベクトルやテンソルとして取り扱う。
- (3)ゴムがひずんだときに蓄えられるひずみエネルギーをひずみに関する多項式で表し、それをひずみエネルギー関数とする。

上記のような手順で導いたひずみエネルギー関数から、応力とひずみの関係を導き、これを二項目までとれば Mooney-Rivlin 式^{5.9)}となる。また、一項目まで取れば、先に述べた Neo-Hookean 式となる。Mooney-Rivlin 式には様々な書き方があるが、一般的な形状の式を式 5.19 に示す。

$$\sigma = 2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \quad \text{式 5.19}$$

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

ここで、 σ は応力、 λ は伸長率、 C_1 、 C_2 は未定係数である。このように、二項目までとっているので、未定係数が二つ存在する。Mooney-Rivlin 式には適用できる範囲が存在し、実験結果を $1/\lambda$ と $\sigma/(\lambda-\lambda^{-2})$ の関係としてプロットすることで適用範囲が分かる^{5.10)}。このような操作を Mooney-Rivlin Plot と呼び、プロットが右肩上がり直線的となる範囲が式の適用範囲となる^{5.10)}。図 5.12 に Mooney-Rivlin Plot を示す。さらにそれにより求めた適用範囲での実験データを用いたフィッティング結果を示す。図 5.13 から明らかなように、伸長率が 3 程度(ひずみ 300%程度)までは実験データとの一致が良いが、それ以上のひずみになると一致は悪くなる。これは、Mooney-Rivlin 式はゴムを完全弾性体と仮定しているため、式中の C_1 、 C_2 を定数としているためである。

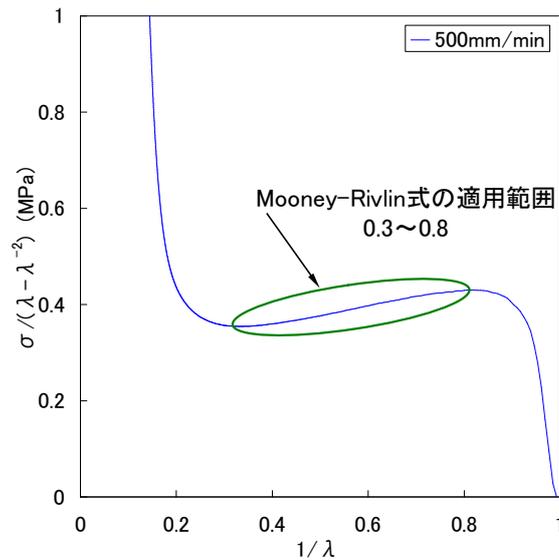


図 5.12 Mooney-Rivlin Plot による式の適用範囲の検討

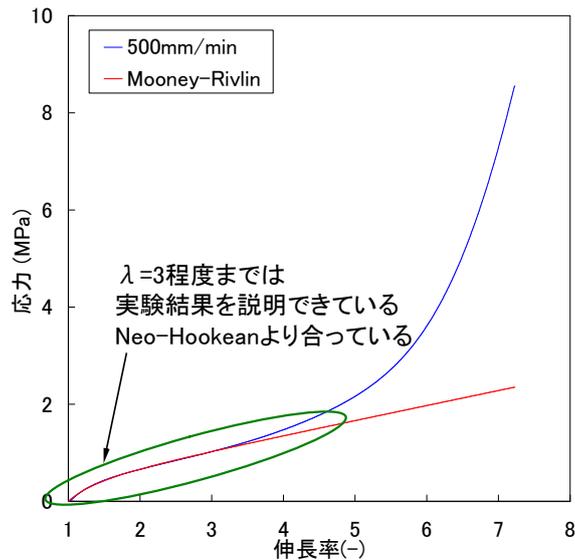


図 5.13 ゴムの引張応力-ひずみ関係と Mooney-Rivlin 式による理論曲線

③Treloar 式^{5.8)}

Neo-Hookean 式と Mooney-Rivlin 式では様々な仮定がなされているため、高ひずみ領域までの

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

応力-ひずみ関係を説明することができなかった。この問題を解決するために、L.R.G.Treloarは Langevin の理論^{5.11)}を利用した。Langevin の理論とは、磁場中に散らばった無数の磁気素子の配列に関するものである。磁気素子に作用する力は、磁場の方向に配列しようとする力と熱運動により配列を乱そうとする力があり、この二つが釣り合う平衡位置に磁気素子は落ち着くことになる。Treloarは磁気素子をゴム分子鎖の繰返し単位に置き換え、磁界の方向を応力の方向に対応させて Langevin の理論からゴムの応力-ひずみ関係を導いた。この式を Treloar 式と呼ぶ。Treloar 式は逆 Langevin 関数(Inverse Langevin Function)を含む式で、前の二つの式と異なり仮定が無いため、微小変形から破断にいたるまでの広いひずみ領域について適用できる。式 5.20 に Treloar 式^{5.12)}を示す。

$$\sigma = \frac{G}{3\alpha} \left\{ L^{-1} \left(\alpha\lambda - \frac{3\alpha}{\lambda^2} \right) \right\} \quad \text{式 5.20}$$

ここで、 σ は応力、 α は未定係数、 G は剛性率(せん断弾性率)、 λ は伸長率、 L^{-1} は逆 Langevin 関数である。以下に、逆 Langevin 関数の5項目(9乗の項)までの展開式^{5.13)}を次式に示す。

$$L^{-1}(x) = 3x + \frac{9}{5}x^3 + \frac{297}{175}x^5 + \frac{1539}{875}x^7 + \frac{126117}{67375}x^9 \quad \text{式 5.21}$$

この展開式において、考慮する項数を増やせば実験データとの一致が良くなるが、我々の行った検討では、5項程度考慮すれば実験データをほぼ説明することができる。以下の図 5.14 に実験データと、逆 Langevin 関数を5項目まで採用した Treloar 式による理論曲線を示す。

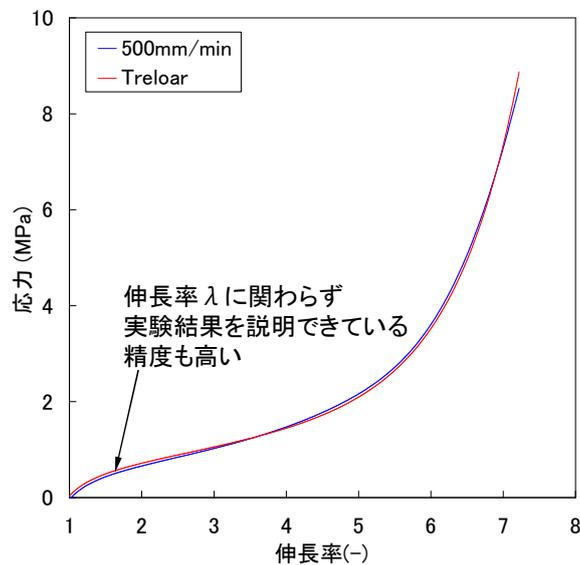


図 5.14 ゴムの引張応力-ひずみ関係と Treloar 式による理論曲線

5.3 ゴムの静的粘弾性挙動

5.3.1 粘弾性

固体物質の力学的性質の代表として、弾性、粘性、塑性などがある。これらの性質について以下に述べる。

①弾性(Elasticity)

弾性とは物体に力を与えた際に、与えた応力に対応するひずみが生じ、与えている力を取り除けば、残留変形が残らず完全にもとの形状に復元する性質である。このような変形を弾性変形と呼び、物体に与えた力学的エネルギーは物体の変形として貯蔵される。そして、復元する際に与えた力学的エネルギーは放出される。このためエネルギー吸収は無い。

②粘性(Viscosity)

粘性とは物体を変形させる際のひずみ速度に比例した応力が発生し、変形を止めれば応力はゼロとなり粘性体は変形したまま残る性質である。また、粘性体にある一定の応力を作用させると、時間とともにひずみが増大していく。このように粘性はひずみ速度(刺激の速度)や時間により応力やひずみが増大する。さらに、粘性体を変形させるために加えた力学的エネルギーは粘性体の分子や分子鎖の内部摩擦により熱となり、外部に散逸して行く。

③塑性(Plasticity)

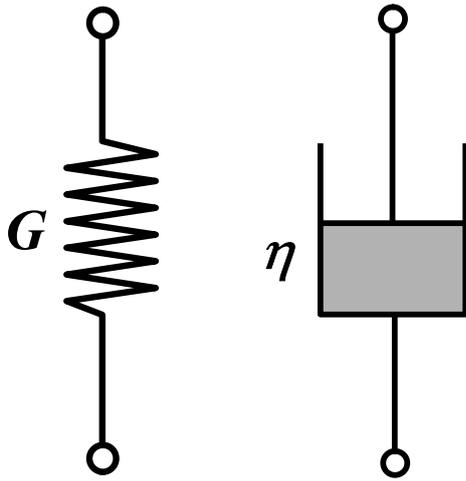
弾性とは対称的に、物体に応力を作用させたあと、その応力を取り去っても物体に変形が残る性質を塑性という。弾性変形の場合は、変形が復元する過程で物体に蓄えられていたエネルギーが放出されるが、塑性変形の場合は変形が元に戻らないので、与えたエネルギーは物体が変形することにより吸収される。

多くの高分子物質は、弾性と粘性の両方を併せ持つ粘弾性^{5.4)}という性質を示す。さらに、応力を取り去っても変形が残るため、粘弾塑性体とも呼ばれる。これら三つの性質の中でも、高分子の静的・動的力学挙動を複雑にしているのは粘性である。これは、粘性では弾性と異なり時間や速度といった要因が重要になるためである。

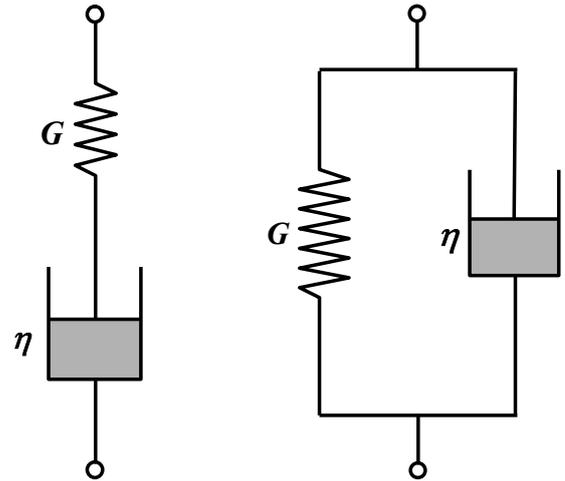
5.3.2 粘弾性模型^{5.4)}

粘弾性を単純な模型で表すと、**図 5.15** に示すような二種類の模型で表される。模型はスプリングとダッシュポットと呼ばれる二つの要素からなり、弾性部分はスプリングでモデル化され、弾性率 G で表される。一方、粘性部分はダッシュポットでモデル化され、粘性率 η で表される。

これら二つの要素を**図 5.16 (A)**のように直列に繋いだ模型を Maxwell 模型、**図 5.16 (B)**のように並列に繋いだ模型を Voigt 模型という。このように、スプリングとダッシュポットを組み合わせることにより粘弾性を表すことが出来る。スプリングは载荷した瞬間に伸び、除荷した瞬間に縮む。それに対し、ダッシュポットは载荷すると载荷している時間に比例して伸びが増大し、一度伸びると、その伸びが永久ひずみとして残るといった性質を持っている。



(A) バネ (B) ダッシュポット
図 5.15 弾性と粘性の基本模型



(C) Maxwell 模型 (D) Voigt 模型
図 5.16 基本的な粘弾性模型

Maxwell 模型と Voigt 模型での全体の伸び率 γ , 応力 S とダッシュポットでの伸び率, 応力の関係は以下のように表すことができる。

$$\text{Maxwell 模型} \quad \gamma = \sum_{i=1}^n \gamma_i \quad S = \text{一定} \quad \text{式 5.22}$$

$$\text{Voigt 模型} \quad S = \sum_{i=1}^n S_i \quad \gamma = \text{一定} \quad \text{式 5.23}$$

以上の式をもとに Maxwell 模型を式で表すと,

$$S = G \gamma_1 \quad \text{式 5.24}$$

$$S = \eta \frac{d\gamma_2}{dt} \quad \text{式 5.25}$$

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad \text{式 5.26}$$

ここで, γ_1 は弾性部分の伸び率, γ_2 は粘性部分の伸び率である. さらに式 5.24, 式 5.26 を時間で微分すると,

$$\frac{ds}{dt} = G \frac{d\gamma_1}{dt} \quad \text{式 5.27}$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_1}{dt} + \frac{d\gamma_2}{dt} \quad \text{式 5.28}$$

式 5.25, 式 5.27, 式 5.28 より以下の式が導き出せる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{ds}{dt} + \frac{S}{\eta} \quad \text{式 5.29}$$

式 5.29 を Maxwell 方程式といい、応力と変形に加えて時間の要素が入っている。次に、Voigt 模型を同じように式で表すと、

$$S_1 = G\gamma \quad \text{式 5.30}$$

$$S_2 = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{式 5.31}$$

$$S = S_1 + S_2 \quad \text{式 5.32}$$

ここで、 S_1 は弾性部分の応力、 S_2 は粘性部分の応力である。そして、式 5.30、式 5.31、式 5.32 より以下の式が導き出せる。

$$S = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{式 5.33}$$

5.3.3 応力緩和と Maxwell 方程式^{5.4)}

前項の式をもとに粘弾性挙動について述べる。粘弾性挙動はさまざまあるが、その中で典型的な応力緩和(Stress Relaxation)とクリープ(Creep)について述べる。応力緩和は一定延伸下にある試料の応力が時間とともに緩和して減少していく現象であり、クリープは一定荷重下にある試料が時間とともに流動し変形していく現象である。まず、応力緩和を式で表す。Maxwell 模型を示す式 5.29 に応力緩和の $\dot{\gamma} = \text{一定}$ という条件を代入して整理すると、

$$\frac{1}{G} \frac{ds}{dt} + \frac{S}{\eta} = 0 \quad \text{式 5.34}$$

式 5.34 を積分し、初期条件を代入して解くと、

$t=0$ のとき $C = \log S_0$ であるので、

$$S = S_0 e^{-t/\tau} \quad \text{式 5.35}$$

ここで、 S_0 は初期応力、 τ は緩和時間で $\tau = \eta/G$ である。また、Voigt 模型により導かれた式 5.33 に $\dot{\gamma} = \text{一定}$ という条件を代入すると以下の式 5.36 となる。

$$S = G\gamma \quad \text{式 5.36}$$

式 5.35、式 5.36 を用い、応力緩和を示すグラフに当てはめると図 5.17 のようになり、応力緩和は Maxwell 方程式より求められることが示される。

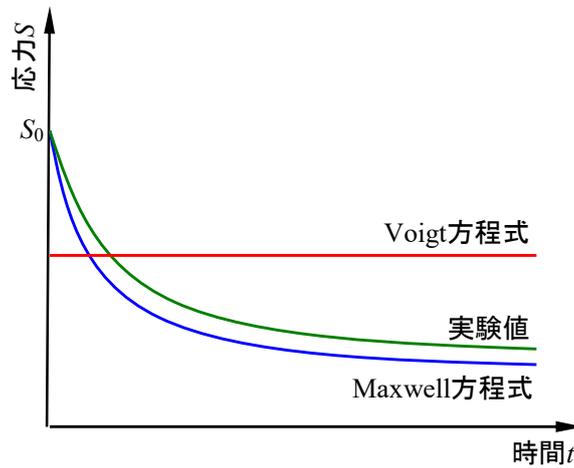


図 5.17 応力緩和曲線と実験値の比較

5.3.4 クリープと Voigt 方程式 ^{5.4)}

次にクリープを式で表す. Maxwell 模型にクリープの $S=一定$ という条件を代入して整理すると,

$$\frac{S}{\eta} = \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{式 5.37}$$

式 5.37 を積分し, 初期条件を代入して解くと, $t=0$ のとき $\gamma=0$ なので,

$$\gamma = \frac{S}{\eta} t \quad \text{式 5.38}$$

また, Voigt 模型による式に初期条件を代入すると, $t=0$ のとき $\gamma=0$, $t=\infty$ のとき $\gamma=S/G$ なので,

$$\gamma = \gamma_{\infty} (1 - e^{-t/\lambda}) \quad \text{式 5.39}$$

ここで, $\lambda=\eta/G$ である. 式 5.38, 式 5.39 を用い, 時間を横軸, 応力を縦軸として, これらの関係をプロットすると図 5.18 のようになり, クリープは Voigt 模型により導かれる式 5.39 より求められることが示される.

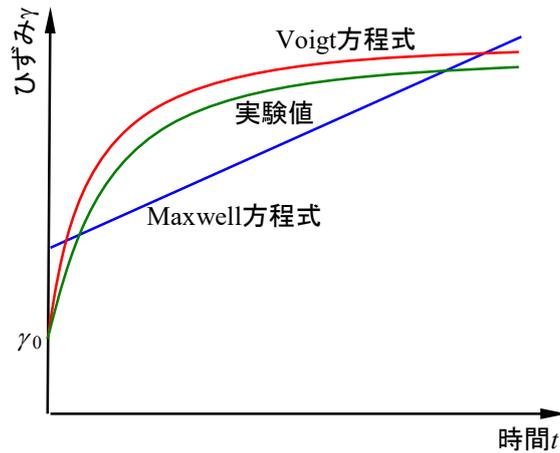


図 5.18 クリープ曲線と実験値の比較

5.3.5 四要素模型と実際の高分子の挙動^{5.4)}

実際の高分子の挙動を説明するためには、Maxwell 模型や Voigt 模型のような単純な粘弾性模型では不十分で、もう少し複雑な粘弾性模型が必要になる。そこで、Maxwell 模型と Voigt 模型を組み合わせた四要素模型の挙動について考えてみる。

実際の高分子では、図 5.19 のように錘により一定の荷重を与えたときに、瞬間的にひずみが生じる。これが弾性成分である。次に時間が経過するにつれて、ひずみが増加するクリープ現象が生じる。これは粘弾性材料に特有の現象である。さらに、ある時間 t_r で除荷すると、瞬間的にひずみが回復する。そしてその後、時間の経過と共に徐々にひずみが回復してゆく。しかし、ひずみはゼロにはならず、ある一定値に収束してゆき、永久変形(永久ひずみ)が残る。粘弾性材料はひずみの大きさこそ異なるものの、大まかにこのような挙動を示す。

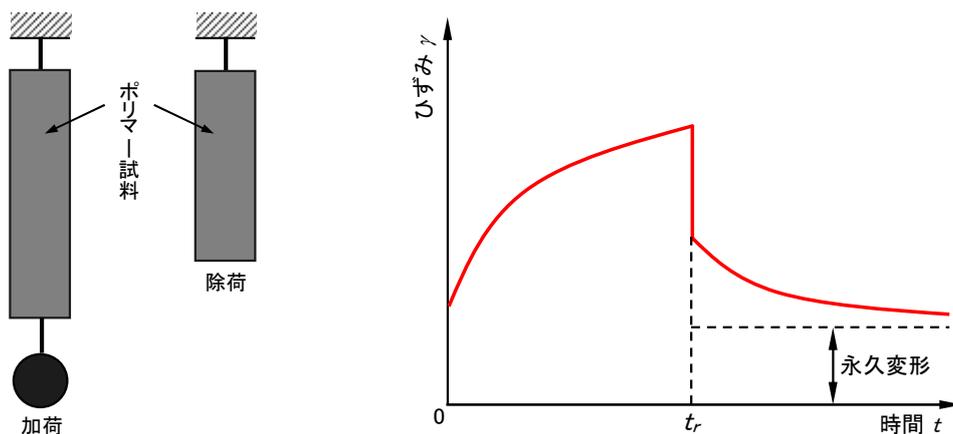


図 5.19 粘弾性材料の静的挙動^{5.4)}

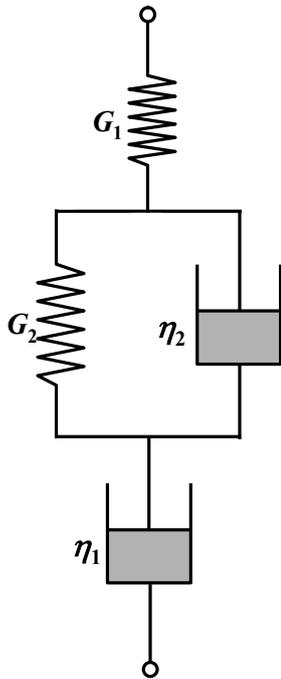


図 5.20 四要素粘弾性模型

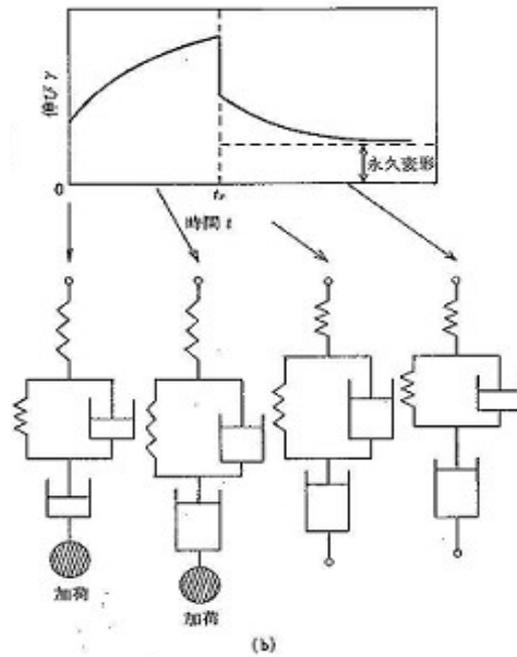


図 5.21 四要素粘弾性模型による挙動^{5.4)}

ここでは、図 5.20 に示すような Voigt 模型を Maxwell 模型の中に組み込んだタイプの四要素模型の挙動について考えてみる。このような挙動を先ほどの二種類の模型を使って表すと、図 5.21 のようになる。まず加荷により瞬間的に上のバネ部分が伸びる。それに引き続き、中央の Voigt 部分と下のダッシュポット部分が徐々に伸びていく。ある時間 T_r で除荷をすると上のバネ部分が瞬間的に縮み、それに引き続き中央の Voigt 部分が徐々に縮む。しかしながら、下のダッシュポットはどれだけ待っても縮むことはないの、最終的にはダッシュポットの変位が永久ひずみとして残る。

このような四要素粘弾性模型の一連の挙動と、実際の粘弾性材料の挙動を比較してみると、定性的にはほぼ一致する。しかし、これはあくまで定性的なものであるため、時節に述べるような緩和時間・遅延時間を用い、さらに緩和時間分布なども考慮することにより、実際の粘弾性材料の挙動をより正確に近似できると考えられる。

5.3.6 緩和時間と遅延時間の分布^{5.4)}

ここで取り上げている Maxwell 模型や Voigt 模型は、模型ひとつにつき緩和時間や遅延時間をひとつだけ持っている。しかしながら、実際の高分子では図 5.22(A)、これらの模型が数限りなくたくさん連なった状態になっており、緩和時間も数限りなく存在する。そして、これらの緩和時間には分布がある。例として無架橋非晶性高分子を挙げ、横軸に緩和時間、縦軸に緩和時間の個数をとると以下の図 5.22(B) のようになる。この図をから非常に興味深いことが分かる。無架橋非晶性高分子の場合、その種類に全く無関係に、緩和時間の分布が、緩和時間の短い領域での楔型と、緩和時間の長い領域での箱型の、二つの部分から成り立っていることが分かる。

ゴムの場合、長い緩和時間が多く分布しているので、箱型の部分が目立ってくる。このこと

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

はゴムが長い緩和時間をたくさん有しており、緩和が長期間にわたって続くことを示している。このような緩和時間の分布は長期間荷重が作用するゴムに関して重要である。例えば構造物の荷重が長期間作用する免震ゴムでは、応力緩和やクリープが長期間にわたって発生し、構造物の沈下につながる。この場合、緩和時間の分布から沈下が続く時間と沈下量を知ることができる。

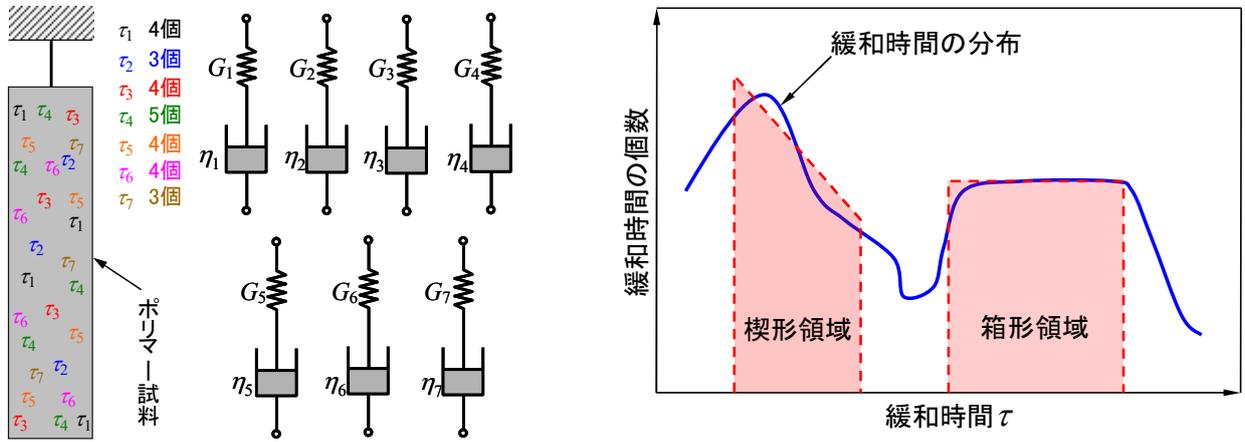


図 5.22 緩和時間の分布

第6章

ゴムの動的粘弾性挙動

第6章 ゴムの動的粘弾性挙動

6.1 本章の内容

本章では、ゴムや高分子などの動的粘弾性挙動について解説する。動的粘弾性挙動とは周期的に変動する刺激(応力やひずみ)が作用した際の粘弾性挙動である。動的粘弾性挙動は刺激の周波数(速度)、温度、刺激の大きさなどにより変化するため、その評価が複雑となる。本章の構成は以下のとおりである。

6.2 ゴムの動的性質

理想的弾性体、純粘性体、粘弾性体に周期的な刺激が作用した際の応答について解説する。さらに、粘弾性体の動的挙動から複素弾性率(貯蔵弾性率と損失弾性率)を導出し、複素弾性率の周波数依存性について述べる。複素比熱の導出過程は動的粘弾性測定(DMA)の基本的な解析方法と同様である。動的粘弾性は粘弾性体に振動が作用した際の挙動を表しており、複素弾性率からはゴムの防振や防音などに使用する際のエネルギー吸収性の指標である正接損失 $\tan\delta$ を求めることができる。

6.3 ゴムの動的粘弾性の温度依存性と周波数依存性

複素弾性率、正接損失 $\tan\delta$ の温度依存性と周波数依存性についての例を示す。これらの依存性は類似しており、温度-時間換算則により結び付けられる。また、複素弾性率の温度依存性と複素比熱の温度依存性はどちらも動的な物理量であり、二つの間には相関関係があることを示す。

6.2 ゴムの動的性質

6.2.1 動的応力と動的ひずみ ^{6.1)}

物質にある一定の刺激を与えた場合の性質を静的性質と呼ぶのに対し、周期的に変動する刺激を与えた場合の性質を動的性質と呼び、これらは区別して評価される。繰り返し刺激を受ける物質にとって動的性質は非常に重要な性質である。また、物質に動的な刺激を与えることにより、静的刺激のみでは得られなかった情報を得ることができる。物質の力学的な動的性質を評価する場合、動的な刺激として正弦波、または余弦波などの刺激を与えるのが普通である。例えば、周期的に変動する動的応力を図で表すと、正弦波は図 6.1 の中の赤線であり、余弦波は同図中の青線で示される。

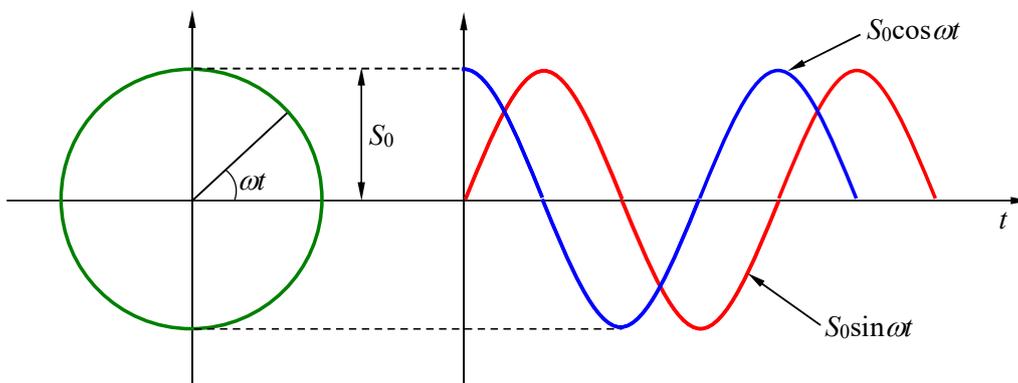


図 6.1 正弦波と余弦波の動的な応力 ^{6.1)}

このような動的刺激は複素数表示を用いて表すと便利である。刺激として応力を作用させる場合、周期的に変動する応力 S は次式表される。

$$S = S_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t) \quad \text{式 6.1}$$

ここで、 S_0 は応力の振幅、 ω は角振動数である。また、オイラーの定理により式 6.2 のように三角関数の和の部分は自然対数の底である e の累乗の形で表すことができる。

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad \text{式 6.2}$$

よって、式 6.1 に式 6.2 を代入することにより、

$$S = S_0 e^{i\omega t} \quad \text{式 6.3}$$

6.2.2 理想的弾性体の動力的性質^{6.1)}

スプリング部分 G のみからなる理想的弾性体の場合、Hook の法則より次式が成立する。

$$S = G \gamma \tag{式 6.4}$$

ここで S は応力, G は弾性率, γ はひずみである. この場合の S は周期的に変動する応力なので, 式 6.3 を式 6.4 に代入して,

$$\gamma = \frac{S_0}{G} e^{i\omega t} \tag{式 6.5}$$

速度勾配は上式を時間により一階微分したもののなので, 次式となる.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = i\omega \frac{S_0}{G} e^{i\omega t} \tag{式 6.6}$$

このことから S , γ および $\dot{\gamma}$ の間の関係は図 6.2 のようになり, S と γ は同位相, $\dot{\gamma}$ は i をかけているので, 90° 左回りの虚軸に位置することが明らかである. つまり周期的に変動する応力 S に対して同位相で応答する γ を示す曲線を描く.

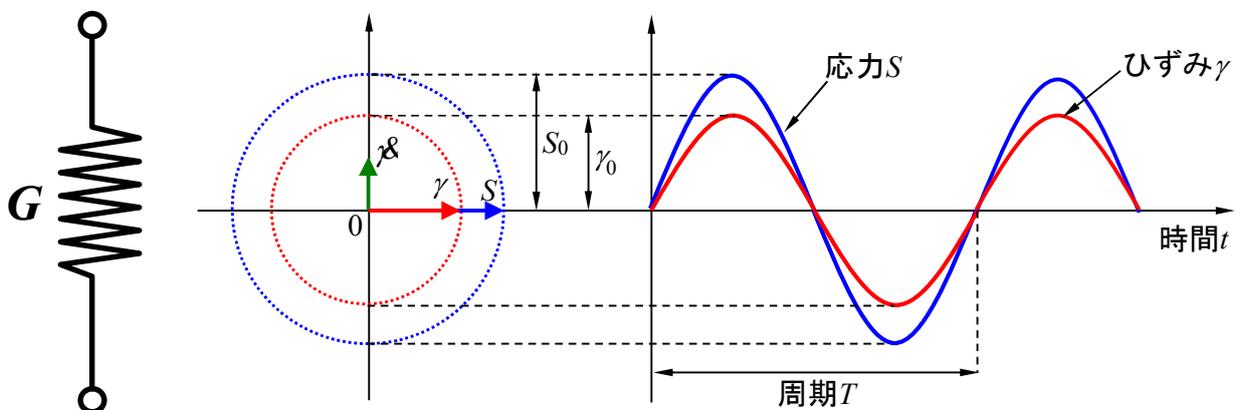


図 6.2 理想的弾性体の応力, ひずみ, 速度勾配の関係^{6.1)}

6.2.3 純粘性体の動力的性質 ^{6.1)}

次に、理想的弾性体とはまったく対称的な、純粘性体の場合を考えてみる。図 6.3 のダッシュポットに関しては、Newton 粘性が成り立つので応力が式 6.7 で表され、これに式 6.3 を代入すると式 6.8 が得られる。

$$S = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{式 6.7}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{S_0}{\eta} e^{i\omega t} \quad \text{式 6.8}$$

これを時間で積分して、

$$\gamma = -i \frac{S_0}{\eta\omega} e^{i\omega t} \quad \text{式 6.9}$$

この場合は、図 6.3 となり、 S と $\dot{\gamma}$ は同位相、 γ は $-i$ をかけたので 90° 右回りの虚軸となる。応力 S とひずみ γ との関係は、図 6.3 のようになり、両者の位相差は $\pi/2\omega$ となる。

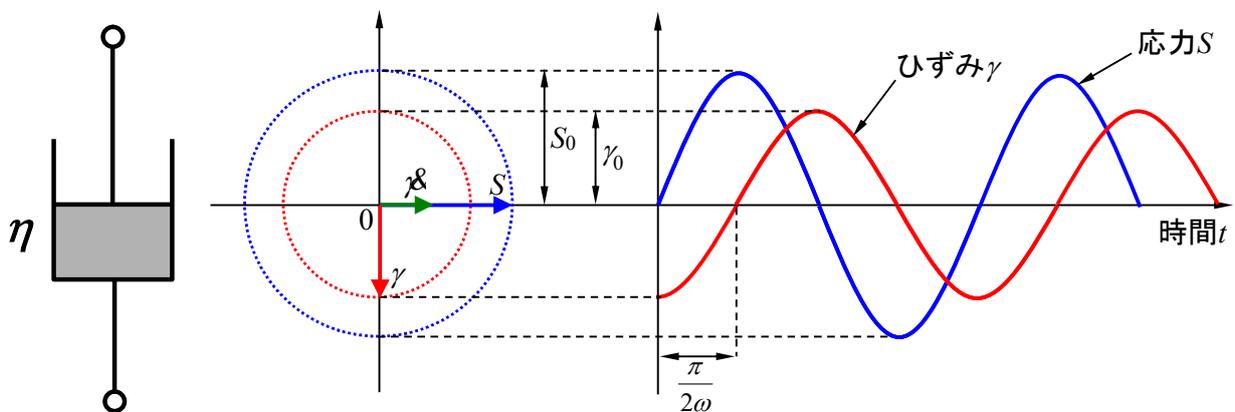


図 6.3 純粘性体の応力、ひずみ、速度勾配の関係 ^{6.1)}

6.2.4 粘弾性体の動力的性質 ^{6.1)}

次に、弾性と粘性を併せ持つ粘弾性体の動力的性質について述べる．ここでは、最も簡単な粘弾性模型として、Maxwell 模型の場合について考えてみる．単純な Maxwell 模型の場合、式 5.29 が成立するので、式 5.29 に式 6.3 を代入すると、次式が得られる．

$$\frac{d\gamma}{dt} = \left(\frac{1}{\eta} + \frac{i\omega}{G} \right) S_0 e^{i\omega t} \quad \text{式 6.10}$$

これを時間で積分すると、

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{S_0}{i\omega} \left(\frac{1}{\eta} + \frac{i\omega}{G} \right) e^{i\omega t} \\ &= \frac{1}{G} \left(1 - \frac{i}{\omega\tau} \right) S_0 e^{i\omega t} \end{aligned} \quad \text{式 6.11}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{G} \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}} S_0 e^{i(\omega t - \delta)} \\ &= \gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)} \end{aligned} \quad \text{式 6.12}$$

ただし、 $\tan\delta = 1/\omega\tau$ である．次に $S = S_0 \sin\omega t$ の形を用いて展開すると、次式となる．

$$\gamma = \frac{1}{G} \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}} \cdot S_0 \sin(\omega t - \delta) = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad \text{式 6.13}$$

この場合の S と γ の関係は、図 6.4 のとおりであり、正弦的応力 S と応答ひずみ γ との間には δ/ω の位相がある．

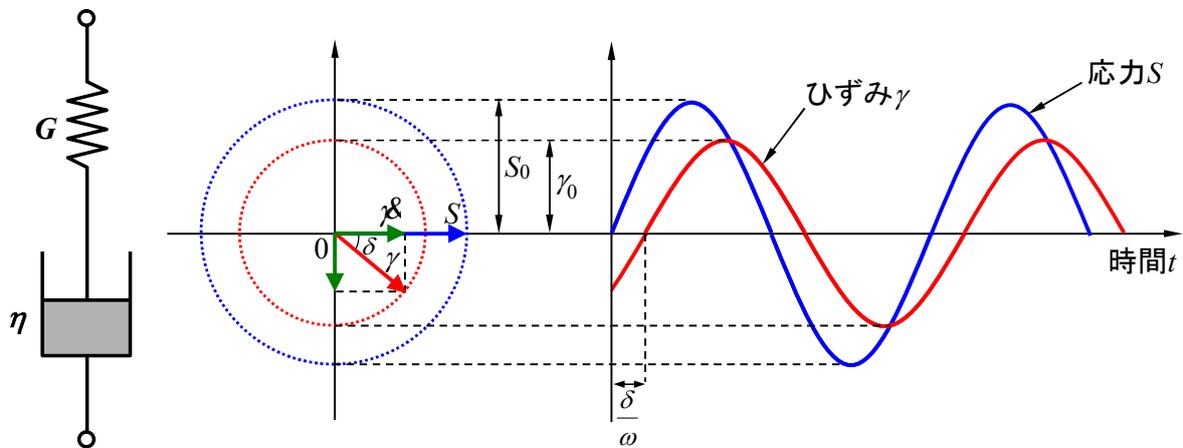


図 6.4 粘弾性体の応力，ひずみ，速度勾配の関係 ^{6.1)}

6.2.5 複素弾性率^{6.1)}

粘弾性体に動的刺激が作用する場合において弾性率 E を定義してみる. $E^*(\omega)$ は一般的に複素弾性率と呼ばれ, 次式で示される.

$$E^*(\omega) = \frac{S}{\gamma} \quad \text{式 6.14}$$

$s = S_0 e^{i\omega t}$ および γ として式 6.11 を用い, これを式 6.14 に代入すると,

$$\begin{aligned} E^*(\omega) &= \frac{S_0 e^{i\omega t}}{\frac{1}{E} \left(1 - \frac{i}{\omega\tau}\right) S_0 e^{i\omega t}} = \frac{1}{\frac{1}{E} \left(1 - \frac{i}{\omega\tau}\right)} \\ &= E \frac{\omega^2 \tau^2 + i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{式 6.15} \end{aligned}$$

また, $E^*(\omega)$ は複素数なので, 実数部と虚数部からなり, 式 6.16 で示される.

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad \text{式 6.16}$$

$E'(\omega)$ を貯蔵弾性率, $E''(\omega)$ を損失弾性率と呼ぶ. $E'(\omega)$ は応力が作用した際にエネルギーがひずみとして貯蔵される弾性成分であり, Maxwell 模型でいうとスプリング部分の E の変化に対応する. 一方, $E''(\omega)$ は呼び方が弾性率であってもエネルギー損失を現しており, Maxwell 模型のダッシュポット部分 η の変化に対応している.

$$E'(\omega) = E \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{式 6.17}$$

$$E''(\omega) = E \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{式 6.18}$$

静的実験の場合における時間 t の代わりに角振動数 ω を用いて, 図 6.5 の Maxwell 模型を上下に伸縮運動させる. 図 6.5 の左側は角振動数 ω の小さい場所, つまり上下の伸縮運動がゆっくりしている領域であり, 右方へ行くに従い ω は大きくなり伸縮運動は激しくなっていく. 図 6.5 は複素弾性率 $E^*(\omega)$ と ω との関係をプロットしたものであり, $E'(\omega)$ と ω との関係は, 式 6.17 に基づく理論曲線として, 図中変曲点を持つ上昇曲線で示される. 一方, $E''(\omega)$ と ω との関係は式 6.18 に基づく理論曲線として, ピークを持った山形の曲線として示される. なお, 横軸を ω でなく $\omega\tau$ としたのは, 規格化により, 変曲点または山形のピークの点を横軸の 1 に調整するためである.

まず貯蔵弾性率 $E'(\omega)$ であるが, この値は ω が増加するほど次第に増大して, ついには Maxwell 模型のスプリング E 部分のみの弾性値に近づいていく. これを式で示せば, 式 6.17 より,

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} E'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} E \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} = E \quad \text{式 6.18}$$

すなわち、この周辺領域の上下運動を詳しく述べると次の通りである。図 6.5 の横軸の左側へいくほど ω が小さくなるので、図 6.5 に示した矢印のようなくり返しの上下振動がゆっくりと行われる。そして、 ω が次第に大きくなり、くり返し上下振動が激しくなると、ダッシュポットの η 部分の動きが逆に鈍くなっていき、 E 部の動きが活発となる。さらに上下振動が活発化し、 ω が大となると、 E 部の動きが 100%スプリングの動きのみに近づき、式 6.18 でも明らかのように、100% E 値に漸近していく。

次に損失弾性率 $E''(\omega)$ の場合を見てみる。横軸 $\omega\tau$ において、 ω が小さい、つまり上下くり返し振動のゆっくりしている左側の領域では、粘性部（ダッシュポット）の中を上下するピストンによって消費されるエネルギーは非常に少なく、 $E''(\omega)$ の値は小さい。しかし、次第に $\omega\tau$ が横軸右方へいくに従って、上下振動が次第に早くなるので、ダッシュポット部分を上下するピストンの運動も次第に早くなる。これにより消費、発熱するエネルギーは次第に増大していき、 E'' の値が大きくなっていく。 E'' がピークに達してから、さらに上下くり返し振動が早くなっていくと、図 6.5 の粘弾性模型のように、上下くり返しが早くすぎるため、次第に粘性部（ダッシュポット）の動きが鈍くなっていく。つまり、スプリング部のみが働くようになっていく。そのため、ダッシュポットで費やされる消費エネルギーが次第に減少していくのである。式 6.18 に対応する式としてこの様子を式 6.19 に示すと、

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} E''(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} E \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = 0 \quad \text{式 6.19}$$

すなわち、 η 部分中のピストンの上下振動は次第に減少して、消費エネルギーがゼロに近づくので式 6.19 となるのである。

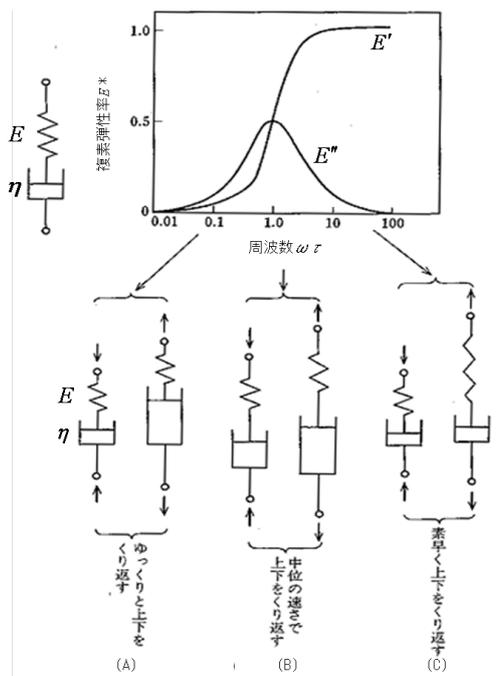


図 6.5 Maxwell 模型の動的挙動^{6.1)}

図 6.6 に示すように、正弦波の応力とひずみに対応する場合を考える。この場合、応力とひ

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

ひずみのどちらを付与，他方を応答と考えても同じである．ここでは仮にひずみを付与したと考え，ひずみと応力を式で表すと次のようになる^{6.2)}．

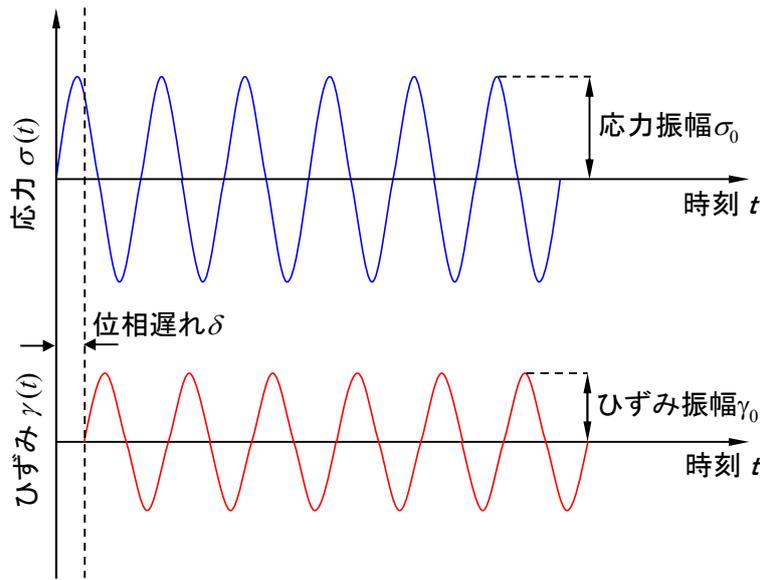


図 6.6 正弦波の応力とひずみ^{6.2)}

ひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t$ 式 6.20

応力 $\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta)$ 式 6.21

実在の物質では応力は常にひずみより位相が進んでいるので，ひずみと応力の位相差 δ は下記の範囲にある．

$$0 \leq \delta < 90^\circ$$

そして，式 6.21 を三角法の公式で書き直すと，

$$\sigma(t) = \sigma_0 (\cos \delta \cos \omega t - \sin \delta \sin \omega t)$$
 式 6.22

この右辺の第一項はひずみと同位相の応力成分，第二項は 90° 位相の違った応力成分である．ここで，前節で述べた複素弾性率の概念を取り入れると，貯蔵弾性率 E' ，損失弾性率 E'' は以下の式で表される．

$$E' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta$$
 式 6.23

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$$
 式 6.24

このように，ひずみと同期的な E' が弾性成分，ひずみと 90° 位相の違う E'' が粘性成分を示している．この関係を図示すると図 6.7 のようになる．

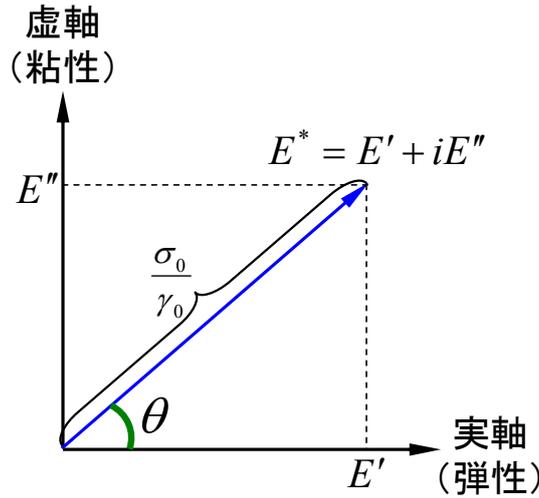


図 6.7 貯蔵弾性率と損失弾性率の複素平面での表示^{6.1)}

今までに述べた E' , E'' , および後述する $\tan\delta$ といった動的性質は一般には次の因子で変化する量である.

- ①温度
- ②振動数 (周波数)
- ③平均ひずみとひずみ振幅, または平均応力と応力振幅

上記の三因子のうち一因子の影響を調べるときには, 他の二つの因子を一定に保って実験する必要がある. このようにして得られた動的性質に, 変化させる独立変数の名を冠して, 温度特性, 周波数特性, 振幅依存性などと呼ぶ^{6.3)}.

6.2.6 ゴムの一般的なエネルギー吸収性の評価法

主に防振, 防音目的に用いられるゴムには, 周期的で小さな刺激が複数回繰り返して作用する. このとき, 外部からの振動によりゴム内の分子鎖は強制的に運動させられ, 分子鎖同士の間で摩擦が発生する. これをゴムの内部摩擦と呼び, 内部摩擦により力学的なエネルギーは熱エネルギーに変換され, 外部に散逸してゆく^{6.4)}. これが, ゴムに振動が作用した際のエネルギー吸収メカニズムである. ゴムの内部摩擦(減衰)の大きさは, 前節で述べた貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' の割合として次式で示される^{6.3)}.

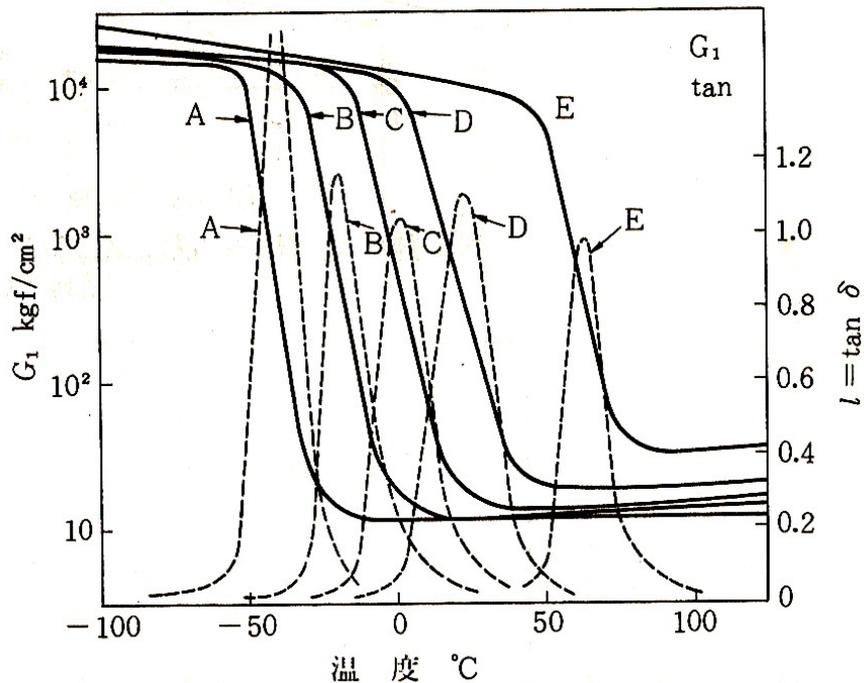
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{式 6.25}$$

したがって, 防振ゴムや防音ゴムのエネルギー吸収性を評価する場合, 損失正接 $\tan\delta$ をエネルギー吸収性の指標として用いるのが一般的である. 通常はゴムに周期的に微小変形を与える動的粘弾性測定(DMA)により測定される^{6.5)}. 大変形を与えるとゴムの吸収するエネルギーが多くなりすぎて, 試料の温度が急激に上昇してしまうため, 大変形を与えるような動的粘弾性測定は不可能である.

6.3 ゴムの動的粘弾性の温度依存性と周波数依存性

6.3.1 動的粘弾性の温度依存性 ^{6.3)}

振動数と振幅を一定に保ったままゴムの温度を下げていくと、それぞれのゴムで異なるが、**図6.8**に示すようにある温度域で E' が急激に上昇し、 $\tan\delta$ ではピークが現れる。前述したように、この現象はゴム状態からガラス状態への転移で、ガラス転移という。そして、振動数が高いほどガラス転移領域は高温側に移る。ガラス状態ではゴム特有のゴム弾性が発揮されないため、緩衝ゴムとして適当な温度範囲の下限はこの転移域で決められる。ガラス転移点は分子鎖の運動性に関連しているため、高分子の種類や配合などにより決まる。



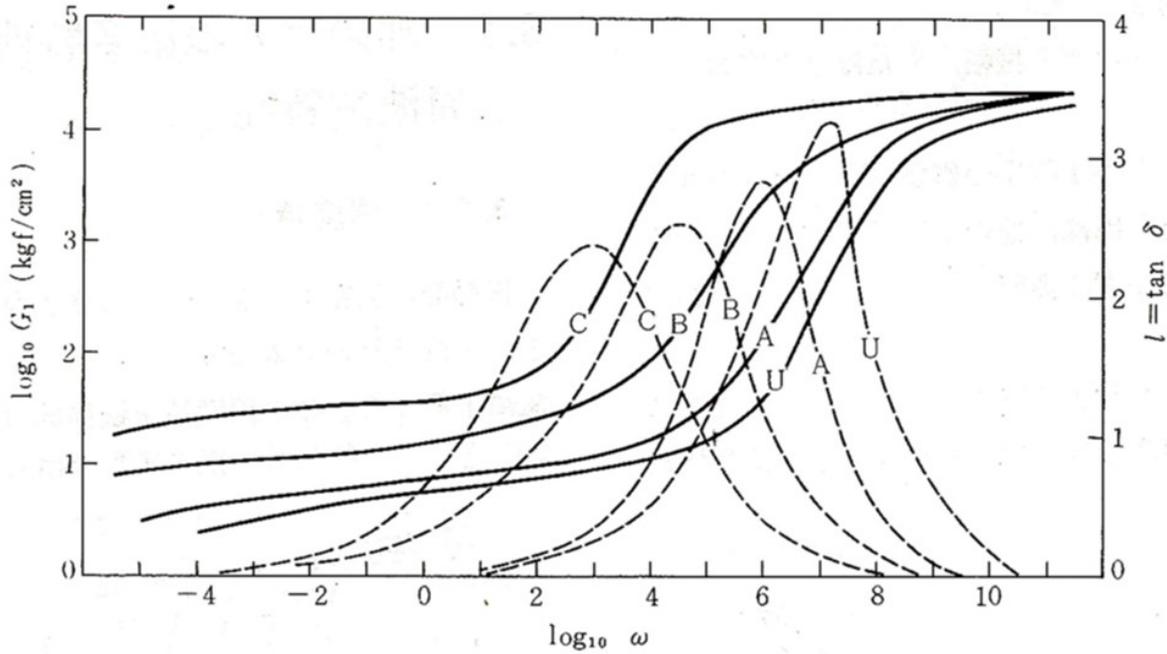
天然ゴム，硫黄配合量 (phr) A : 5, B : 10, C : 15, D : 20, E : 30,

図 6.8 動的粘弾性の温度特性 ^{6.3)}

6.3.2 動的粘弾性の周波数依存性

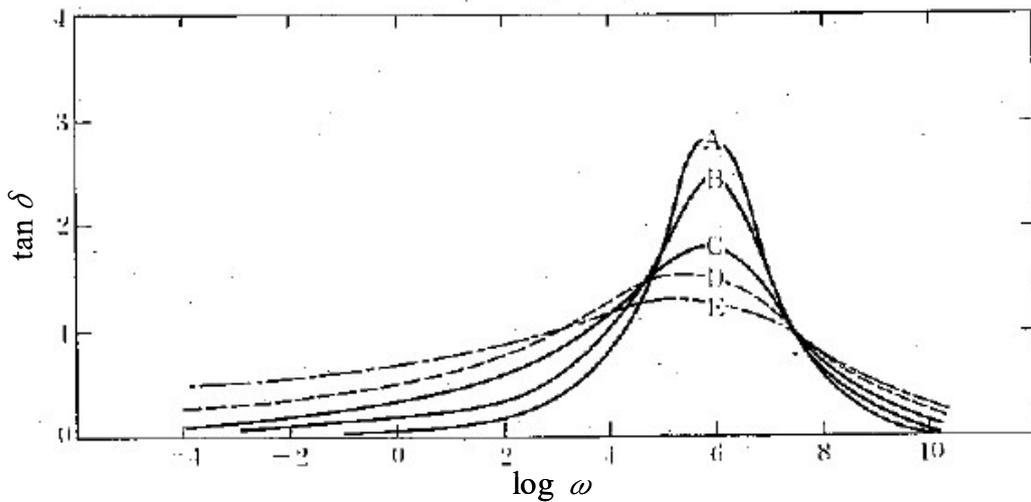
6.3)

温度と振幅を一定に保ったまま振動数を上げていくと、ゴムの種類や配合にもよるが、図6.9に示すように、ある振動数域で E' が急激に上昇する。そして、この振動数域で $\tan\delta$ のピークが現れる。室温にあるゴムの場合、 E' の急激な上昇や $\tan\delta$ のピークは一般に超音波のような高周波数領域に現れる。図からも明らかなように、周波数を上げたときの周波数特性は、温度を下げたときの温度特性と似た傾向を示す。



(A) 天然ゴムの E' と $\tan\delta$

硫黄配合量 (phr) U : 未加硫, A : 1.5, B : 3.5, C : 7.5



(B) 天然ゴムの $\tan\delta$

カーボンブラック配合量 (phr) A : 0, B : 10, C : 20, D : 30, E : 50

6.3.3 温度-周波数換算法則^{6.6)}

前節で述べたように、動的粘弾性の温度依存性と周波数依存性が、定性的に似た傾向を示すことがわかる。ゴムなど高分子における動的粘弾性の温度依存性と周波数依存性には定量的な平行的性質があることが知られており、両者の関係は温度-周波数換算法則に当てはまる。温度-周波数換算法則について詳しく述べる。異なる温度において、周波数の関数として E' や E'' を測定する場合を考える。得られた曲線は、対数で表した周波数軸と平行にずらすことで、互いに重ね合わせることができ、重ね合わせた曲線をマスターカーブ、または合成曲線と呼ぶ。これは時間・温度重ね合わせの原理(Principle of Time-Temperature Superposition)^{6.6)}と呼ばれ、その様子を図6.10に示す。つまり、曲線を移動係数 a_T ,

$$\log a_T = \log \omega_r - \log \omega \quad \text{式 6.26}$$

だけ移動すると、温度 T_r 、周波数 ω_r のスペクトルに重ね合わせることができる。 T_r 、 ω_r はそれぞれ基準の温度、周波数である。移動係数の温度依存性は、Williams, Landel, Ferryら三人により経験的に以下の式で表されることが示されている。

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad \text{式6.27}$$

ここで、 C_1 、 C_2 は定数である。式4.44は一般にWilliams-Landel-Ferry式(WLF式)^{6.6)}と呼ばれ、ガラス転移点近傍の多くの高分子系で成り立っており、 T_r をガラス転移温度 T_g で置き換えると、定数は多くの高分子系の挙動を近似的に記述する普遍的な値 ($C_1=-17.4$, $C_2=51.6$ K) となる。このことから、周波数を温度に、温度を周波数に換算することができる。

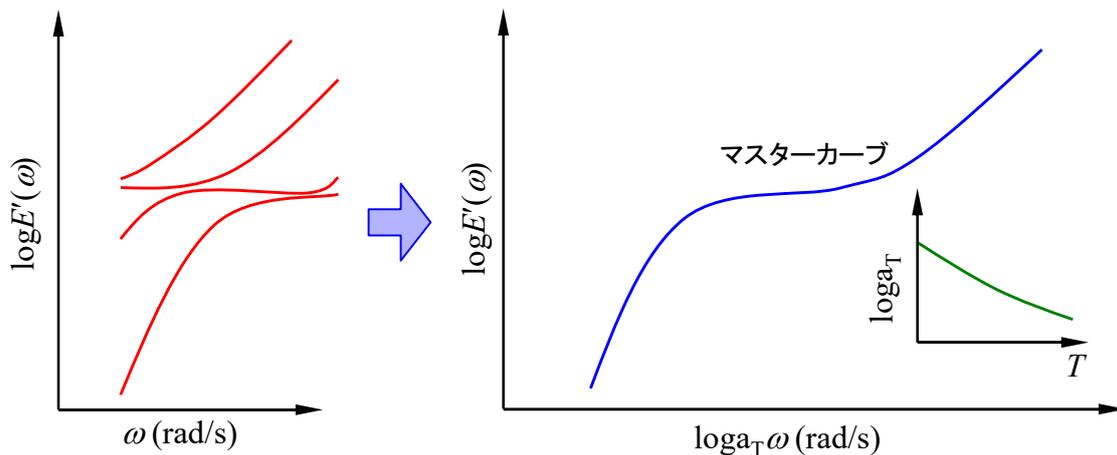


図 6.10 時間・温度重ね合わせの原理の模式図^{6.6)}

6.3.4 動的粘弾性と動的比熱の関連性

前述したように、ゴムなど粘弾性体に周期的に変動するひずみを与えると、与えたひずみに対して同期的な応力成分と90°位相の異なる非同期的な応力成分が発生する。前者が弾性成分、後者が粘性成分であり、それぞれを貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' で表し、粘弾性を複素数表示すると複素弾性率 E^* は以下のように示される。

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{式 6.28}$$

熱的応答でもこれと同じことがいえる。ゴムに周期的な温度変調を与えると、温度変調に同期的な熱流束成分と非同期的な熱流束成分が発生する。同じように複素数表示すると、複素比熱 c^* は力学的応答の貯蔵弾性率 E' に対応する c' と損失弾性率 E'' に対応する c'' で示すことができる。ここで熱流束とは単位時間に移動した熱量のことであり単位は mW で示される。また、比熱とは物質 1g の温度を 1°C 上げるのに必要な熱量であり、単位は J/g°C である。

$$c^* = c' + ic'' \quad \text{式 6.28}$$

力学的応答から得られる E' 、 E'' と、熱的応答から得られる c' 、 c'' の温度依存性を図 6.11、図 6.12 に示す。このことから、温度に対するそれぞれの挙動は類似しており、力学的応答から得られる E' 、 E'' と、熱的応答から得られる c' 、 c'' には相関があることが分かる^{6.7)}。

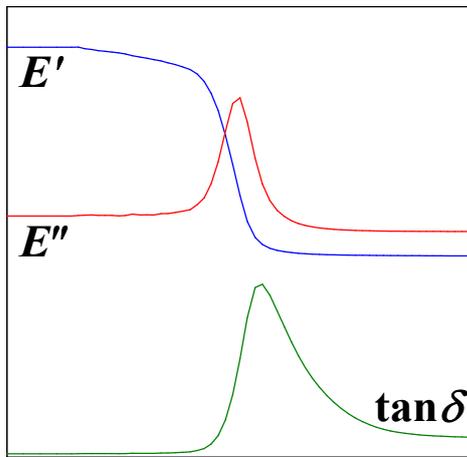


図 6.11 複素弾性率の温度依存性^{6.8)}

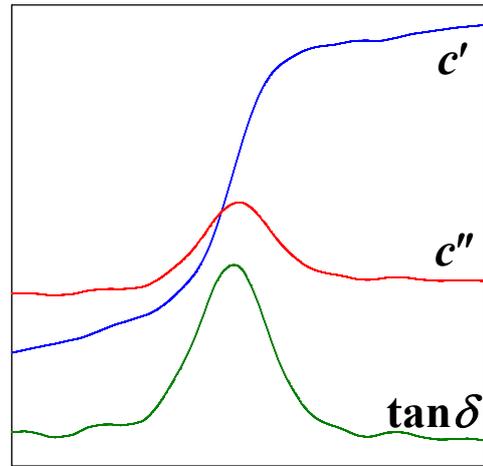


図 6.12 複素比熱の温度依存性^{6.8)}

第7章

第7章 力学試験による緩衝ゴムの性能評価

第7章 力学試験による緩衝ゴムの性能評価

7.1 本章の内容

本章では様々な力学試験を行い緩衝ゴムの性能を評価した。本章の構成を試験方法ごとにまとめて以下に示す。

7.2 圧縮試験

圧縮試験についての解説と、評価した物性量の定義について述べる。

7.3 入力速度に関する検討

様々な変位速度で圧縮試験を行い、入力速度とゴムの性能に関して検討する。

7.4 入力最大値に関する検討

様々な最大荷重で圧縮試験を行い、入力最大値とゴムの性能に関して検討する。

7.5 配合に関する検討

配合の異なるゴムに対して圧縮試験を行い、配合とゴムの性能に関して検討する。

7.6 試験体の厚さに関する検討

様々な厚さの試験体に対して圧縮試験を行い、厚さと緩衝材の性能に関して検討する。

7.7 応力緩和試験

応力緩和試験を行い、ゴムのエネルギー吸収性との関連について考察する。

7.8 引張試験

引張試験に関しての解説と、評価した物性量の定義について述べる。

7.9 ゴムの配合による破断強度・破断ひずみの変化

配合によるゴムの破断強度、破断ひずみの変化について考察する。

7.10 ゴムの応力-ひずみ関係の定式化

ゴムの応力-ひずみ関係について三種類の式でフィットし、定式化を試みる。

7.11 動的粘弾性測定 (DMA)

DMA の原理とエネルギー吸収性の指標に関して解説する。

7.12 動的粘弾性の周波数依存性に関する検討

複素弾性率や正接損失 $\tan\delta$ の周波数依存性について考察する。

7.13 動的粘弾性の温度依存性に関する検討

複素弾性率や正接損失 $\tan\delta$ の温度依存性について考察する。

7.14 配合による動的粘弾性の変化に関する検討

ゴムの配合による複素弾性率や正接損失 $\tan\delta$ の変化について考察する。

7.2 圧縮試験

7.2.1 圧縮試験

圧縮試験とは、試験体に圧縮荷重を作用させ、その時の変位を測定する方法である。これにより、試験体の荷重-変位関係が分かり、それをもとに様々な力学的特性を知ることができる。試験体の荷重-変位関係からは、その材料が持つ力学的特性に加え、試験体の形状や大きさの特性がわかる。応力-ひずみ関係からは、その材料の持つ固有の力学的特性を知ることができる。

圧縮試験では圧縮するための圧盤間に試験体をセットし、圧盤間距離を狭めることで試験体を圧縮するものが多く、本研究でもこの方法を採用した。荷重は試験機に取り付けられているロードセル、変位はレーザー変位計などで電氣的な信号に変換して測定するのが一般的である。

7.2.2 ゴムの荷重-変位関係と応力-ひずみ関係

圧縮試験を行うと試験体の荷重-変位関係を測定することができる。さらに、試験体の断面積と厚さ(高さ)を用いて、試験体を構成する材料の応力-ひずみ関係を求めることができる。応力には変形中の断面積変化を考慮する真応力(True Stress)^{7.1)}と、考慮しない公称応力(Nominal Stress)^{7.2)}が存在する。これらは以下の式で定義される。

$$\sigma_T = \frac{F}{A} \quad \text{式 7.1}$$

$$\sigma_N = \frac{F}{A_0} \quad \text{式 7.2}$$

ここで、 σ_T は真応力、 σ_N は公称応力、 F は荷重、 A は試験体の断面積、 A_0 は初期の試験体の断面積である。試験体の断面積 A は試験中に時々刻々と変化してゆく。これを測定するためにはビデオカメラを用いた画像処理などが必要になる。ひずみにもゴムのように変形が大きい材料に適用される真ひずみ(True Strain, Hencky Strain)^{7.1)}と、変形が小さい材料に適用される公称ひずみ(Nominal Strain)^{7.2)}の二つがある。これらは以下の式で定義される。

$$\varepsilon_H = \ln \lambda = \ln \frac{L}{L_0} \quad \text{式 7.3}$$

$$\varepsilon_N = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{式 7.4}$$

ここで、 ε_H は真ひずみ、 ε_N は公称ひずみ、 λ は伸長率、 L は試験中の試験体厚さ、 L_0 は初期の試験体厚さ、 ΔL は変位量(ストローク)である。本研究では公称ひずみ ε_N はパーセント表示することとした。伸長率 λ はゴムなど変形の大きい材料に用いられる物性量であり、初期の試験体厚さ(試験体長さ)に比べ何倍に変形しているかを表している。伸長率 λ の定義と公称ひずみ ε_N との関係を以下の式に示す。

$$\lambda = \frac{L}{L_0} \quad \text{式 7.5}$$

$$\lambda = \varepsilon_N + 1 \quad \text{式 7.6}$$

以上、応力とひずみについて二種類ずつ紹介したが、断面積の変化を測定し真応力を求めるのは困難であること、真ひずみは自然対数を用いているので感覚的に分かりにくいことなどの理由から、本研究で示す応力-ひずみ関係は特別に真応力や真ひずみを用いているという記述が無い限り、公称応力-公称ひずみ関係を示している。図 7.1 と図 7.2 に圧縮試験を行った際の荷重-変位関係と応力-ひずみ関係を示す。

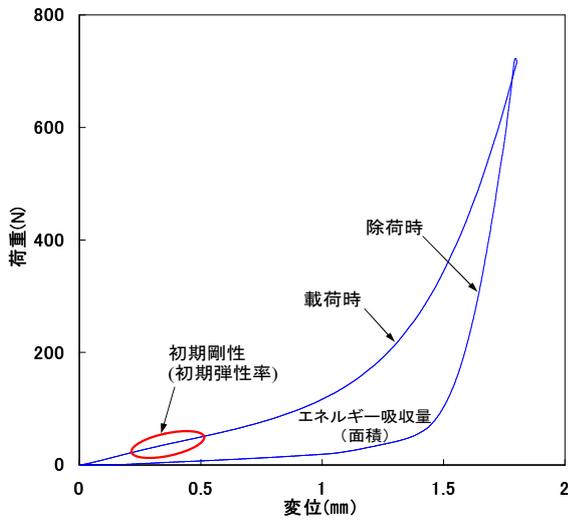


図 7.1 ゴムの荷重-変位関係(圧縮)

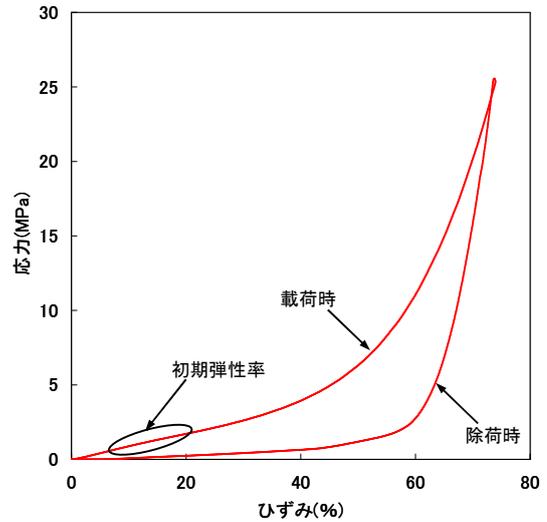


図 7.2 ゴムの応力-ひずみ関係(圧縮)

このようにして求められた、荷重-変位関係と応力-ひずみ関係から求まる物性量に部材特性と材料特性がある。これらについて以下に述べる。

①材料特性^{7.3)}

応力-ひずみ曲線からは、材料そのものの性質を表す材料特性を知ることができる。材料特性は材料の評価や材料設計を行うために重要な指標になる。材料特性には破断強度、破断ひずみ、弾性率などがある。

②部材特性^{7.3)}

荷重-変位関係からは、材料特性を含んだ試験体の特性を知ることができる。これを部材特性と呼ぶ。部材特性は部材の形状や大きさを決定するのに重要な指標である。部材特性にはエネルギー吸収量、剛性、破断荷重、破断伸びなどがある。

7.2.3 ひずみ速度の定義

圧縮試験では単位時間当たりにある一定の変位量で圧盤間隔を狭めてゆく。このときの単位時間当たりの変位量を変位速度と呼び、単位は mm/min とする。

本研究では変位速度によるゴムの性能変化についての検討も行っている。この場合変位速度が同じでも、試験体の厚さが異なると、試験体に作用している入力速度は異なる。したがって、変位速度を初期の試験体厚さで除し、単位時間当たりのひずみの増加量である、ひずみ速度 v_ε を以下の式 7.7 で定義した。

$$v_\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{v_D}{L_0} \times 100\% \quad \text{式 7.7}$$

ここで、 ε はひずみ、 t は時刻、 v_D は変位速度、 L_0 は初期の試験体厚さである。また、ひずみ速度の単位は %/min である。

7.2.4 弾性率の定義

金属など明確な弾性域と塑性域を有する材料の場合、弾性域での応力-ひずみ関係は直線となり、その傾きが弾性率 E となる^{7.2)}。式で表すと応力 σ とひずみ ε の割合で次式のようになる。

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{式 7.8}$$

ゴムの応力-ひずみ関係は非線形挙動であり、明確な弾性域や塑性域を見出すことはできない。このため弾性率を定義しようとする、ひとつの値で定義することができず、ひずみにより弾性率が変化する。したがって、応力 σ をひずみ ε で微分したものを、そのひずみにおける弾性率 E と定義した。これは、実験結果のように微小な時間間隔で応力とひずみの値がプロットされたとき、プロット二点間を結んだ直線の傾きと等しい。したがって弾性率の定義は以下の式 7.9 となる。

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad \text{式 7.9}$$

例えば実験結果が図のような場合、 ε_1 から ε_2 にかけての弾性率 E_{1-2} と、 ε_2 から ε_3 にかけての弾性率 E_{2-3} は測定の間隔が十分短いので、次の式で表される。

$$E_{1-2} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \text{式 7.10}$$

$$E_{2-3} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{\sigma_3 - \sigma_2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_2} \quad \text{式 7.11}$$

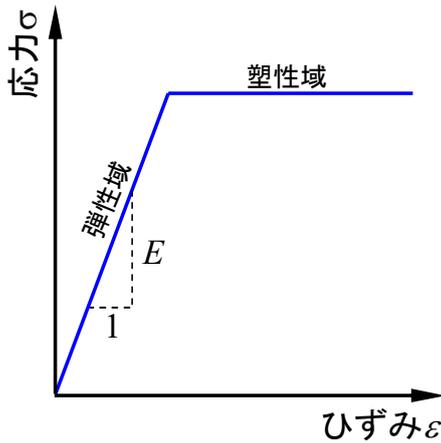


図 7.3 弾性率の定義

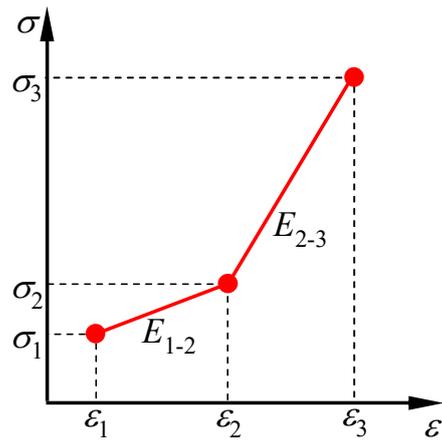


図 7.4 微小区間における弾性率

7.2.5 エネルギー吸収量とエネルギー吸収率の定義

物体が力を受けて図 7.5 中の A から B まで変形する際に必要となるエネルギー W は力 F を変位 x に沿って積分した次式で表される^{7.4)}。

$$W = \int_B^A F dx \quad \text{式 7.12}$$

したがって、載荷時に試験体に与えられるエネルギーは、載荷時の荷重を変位に沿って積分したものになる。一方、除荷時に試験体が放出するエネルギーは、除荷時の荷重を変位に沿って積分したものになる。このため、試験体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となる。いま、A 点(変位 x_A , 荷重 F_A)から B 点(変位 x_B , 荷重 F_B)まで載荷し、B 点から C 点(変位 $x_C=x_A$, 荷重 F_C)まで除荷したとすると、載荷時に入力されるエネルギー W_{in} と除荷時に放出されるエネルギー W_{out} はそれぞれ次式で表される。

$$W_{in} = \int_{x_B}^{x_A} F_{in} dx \quad \text{式 7.13}$$

$$W_{out} = \int_{x_C}^{x_B} F_{out} dx \quad \text{式 7.14}$$

ここで、 F_{in} は載荷時の荷重-変位関係、 F_{out} は除荷時の荷重-変位関係、 x は変位である。 W_{in} と W_{out} の差は吸収されたエネルギーなので、エネルギー吸収量 ΔW は以下の式 7.15 で表される。

$$\Delta W = W_{in} - W_{out} = \int_{x_B}^{x_A} F_{in} dx - \int_{x_C}^{x_B} F_{out} dx \quad \text{式 7.15}$$

この様に定義されたエネルギー吸収量 ΔW は試験体の大きさにより変化する。このため、試

験体の大きさによる影響を除き、材料固有の性能としてエネルギー吸収率 W_{ABR} を以下の式 7.16 で定義した。

$$W_{ABR} = \frac{\Delta W}{W_{in}} \times 100\% \quad \text{式 7.16}$$

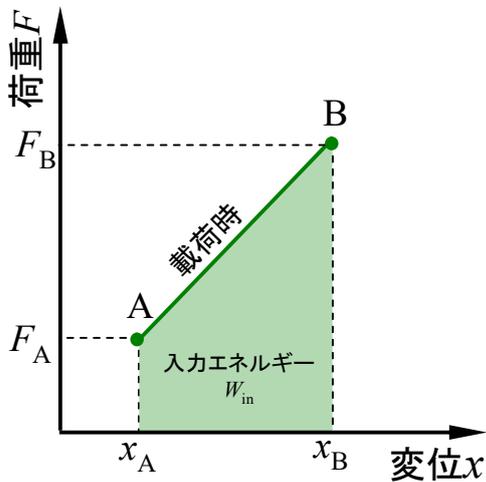


図 7.5 入力エネルギー

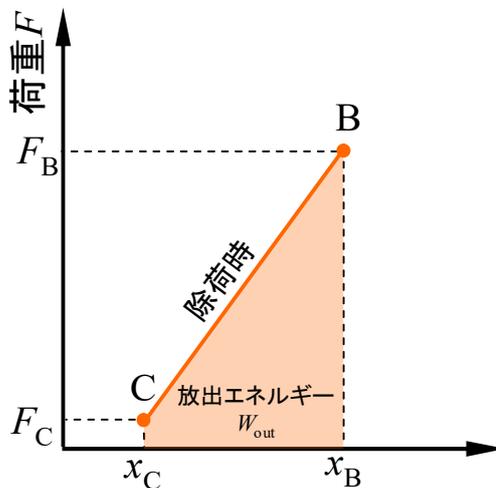


図 7.6 放出エネルギー

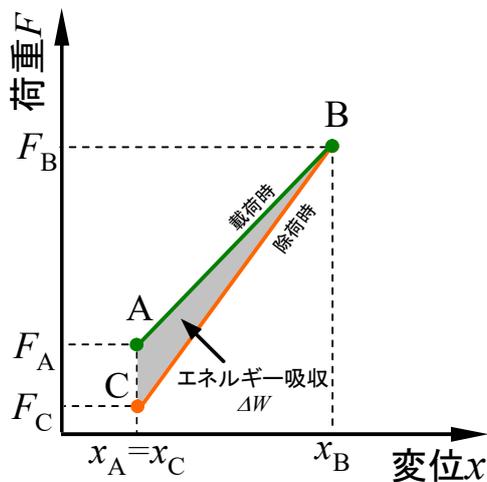


図 7.7 エネルギー吸収

7.2.6 圧縮初期弾性率と初期剛性の定義

載荷時の応力-ひずみ関係において、ひずみが10~30%の領域ではエントロピー弾性が支配的となり、弾性率がほぼ一定となる。このひずみ領域の弾性率が衝突力の低減に影響すると考え、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。なお、剛性の低い、つまり弾性率の低い材料ほど衝突力の低減効果は高くなるとされている^{7.5)}。

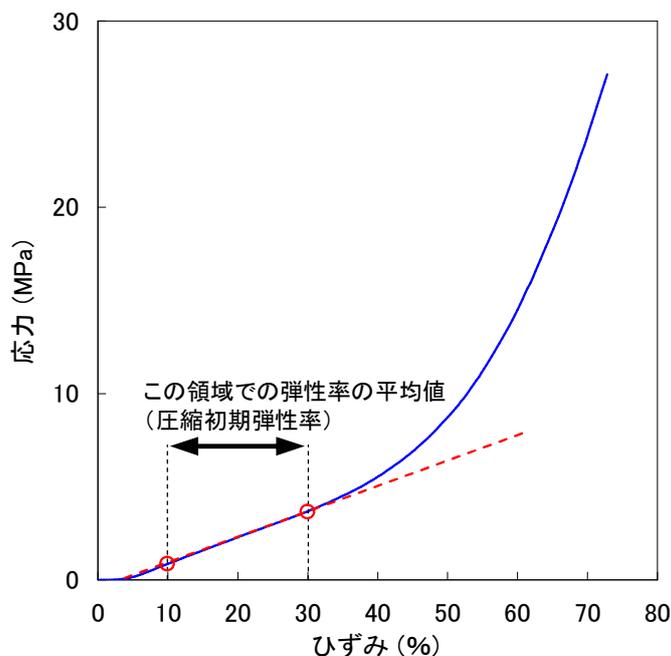


図 7.8 圧縮初期弾性率の定義

7.3 入力速度に関する検討

7.3.1 目的

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、入力の周波数や最大値、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。さらに、ゴムを緩衝材として用いる場合、その形状が重要になる。ここでは、より高機能な緩衝ゴムを開発するための基礎的な検討として、入力の周波数や速度に注目し、これによりゴムの性能がどのように変化するのか検討した。

一般的なゴムの性能評価法として、動的粘弾性測定(Dynamic Mechanical Analysis : DMA)がある^{7.6)}。DMAは試料に周期的な微小変位を与える振動試験であり、0.1~1000Hzの広い周波数領域で測定が可能のため、防振ゴムの性能評価に多用される。しかしながら、土木分野で 사용되는緩衝ゴムには、70%以上の高ひずみが作用するため^{7.7)}、DMAによる評価だけでは不十分であると考えられる。

したがって、本研究ではゴムに大変形を作用させ、変位速度を容易に変化させることのできる圧縮試験を用いてゴムの性能を評価した。変位速度を変化させて繰り返し圧縮試験を行い、ゴムのエネルギー吸収量、エネルギー吸収率、圧縮初期弾性率を評価した。これらの結果から、ひずみ速度や繰り返し载荷により、ゴムの性能がどのように変化するのか検証する事を目的とした。

7.3.2 試料・試験体

試料はクロロプレンゴム(CR)、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)の四種類とし、カーボンブラックのみで硬度を65度に調節したものをを用いた。試験体はゴムの種類に硬度を添えて、CR65のように呼ぶこととする。試験体の形状とサイズは直径6.0mm、厚さ2.4mmの円盤状である。

また、エネルギー吸収性のひずみ速度依存性がゴムの硬度によりどのように変化するのか考察するために、硬度が40、55、65、75度の天然ゴムを試料に選択した。試験体の形状とサイズは上記と同様である。

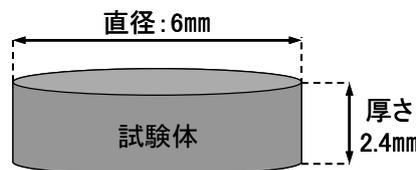


図 7.9 試験体の形状及びサイズ

7.3.3 実験条件

試験機は島津製作所製のオートグラフ AGS-J 1kNを用いた。この装置は荷重をロードセル、変位を装置に内蔵されている変位計により測定している。また、荷重の分解能は0.02N、変位の分解能は0.01mm、変位と荷重のサンプリング間隔は0.05秒である。

あらかじめ圧縮試験を行い、その結果から入力エネルギーが0.3Jになる変位を算出した。圧縮試験はこの変位まで行ったので、入力エネルギーは0.3Jで一定である。変位速度は2.0、4.0、

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0, 16.0, 18.0, 20.0mm/min の 10 通り, 載荷回数は 10 回とした. 圧縮試験の様子を図に示す.

硬度による速度依存性の変化に関して考察するための実験では, 最大荷重を 800N とし, 変位速度は 1, 5, 10, 20mm/min の四通りで実験を行った. 載荷回数は 10 回とした.

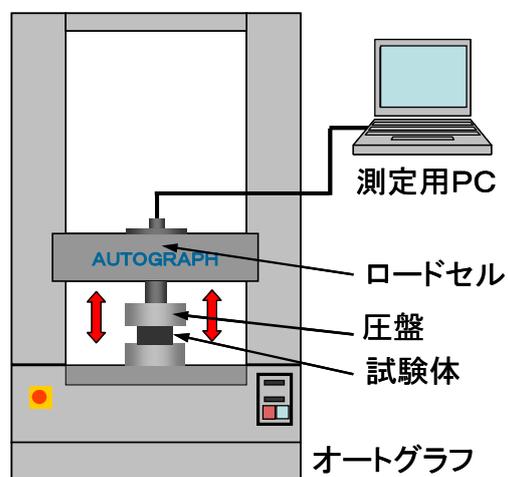


図 7.10 圧縮試験の様子

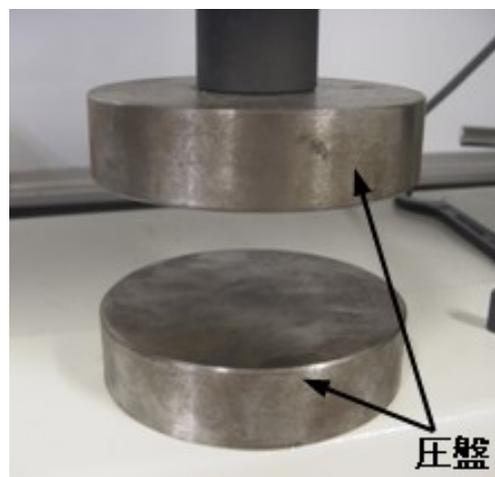


図 7.11 圧盤の様子

7.3.4 実験結果

四種類のゴムについて変位速度 2.0mm/min で圧縮試験を行った際の荷重-変位関係を図 7.12 に, 応力-ひずみ関係を図 7.13 に, 弾性率-ひずみ関係を図 7.14 に示す.

また, NR40 と NR75 について変位速度 1.0, 20.0mm/min で圧縮試験を行って測定された荷重-変位関係を図 7.22 と図 7.23 に示す.

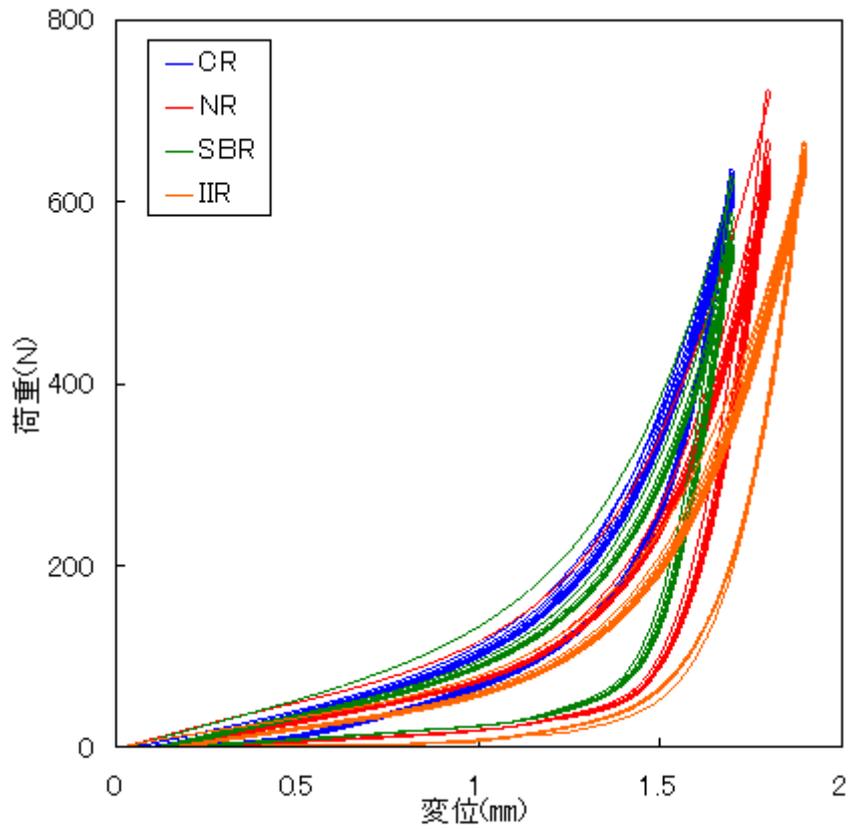


図 7.12 四種類のゴムの荷重-変位関係 (変位速度 2.0mm/min)

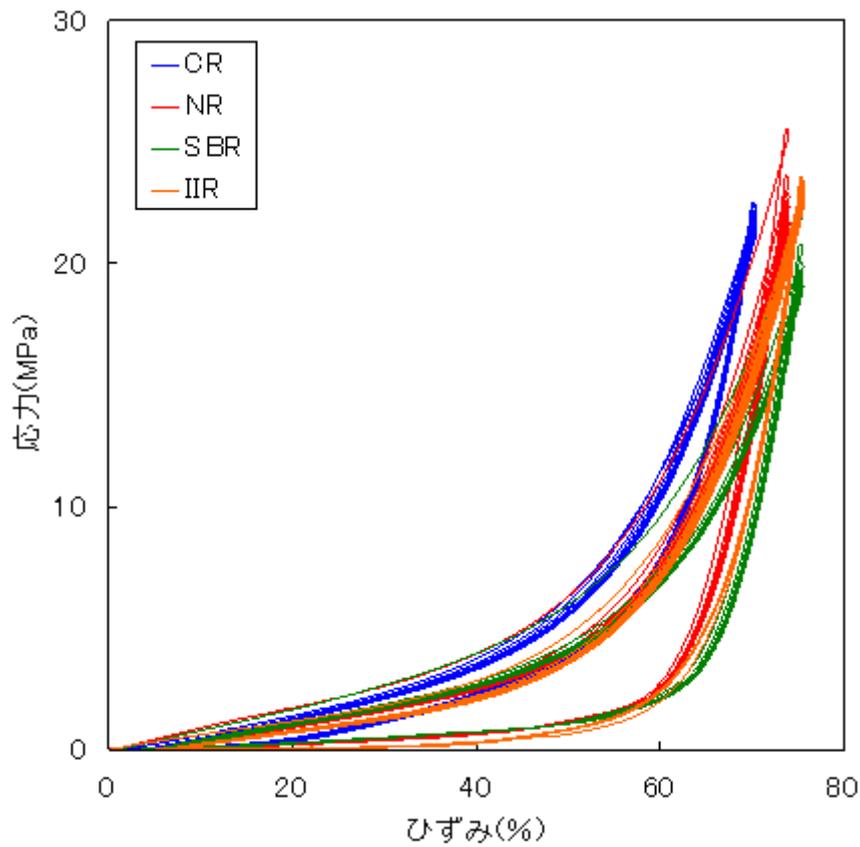


図 7.13 四種類のゴムの応力-ひずみ関係 (変位速度 2.0mm/min)

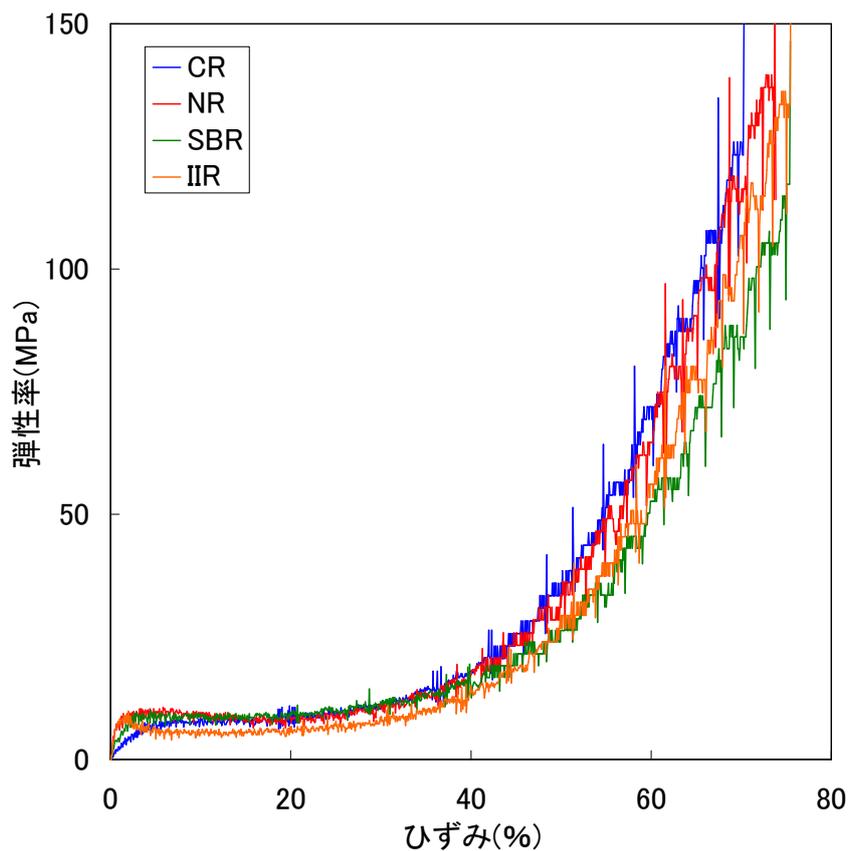


図 7.14 弾性率-ひずみ関係 (変位速度 2.0mm/min)

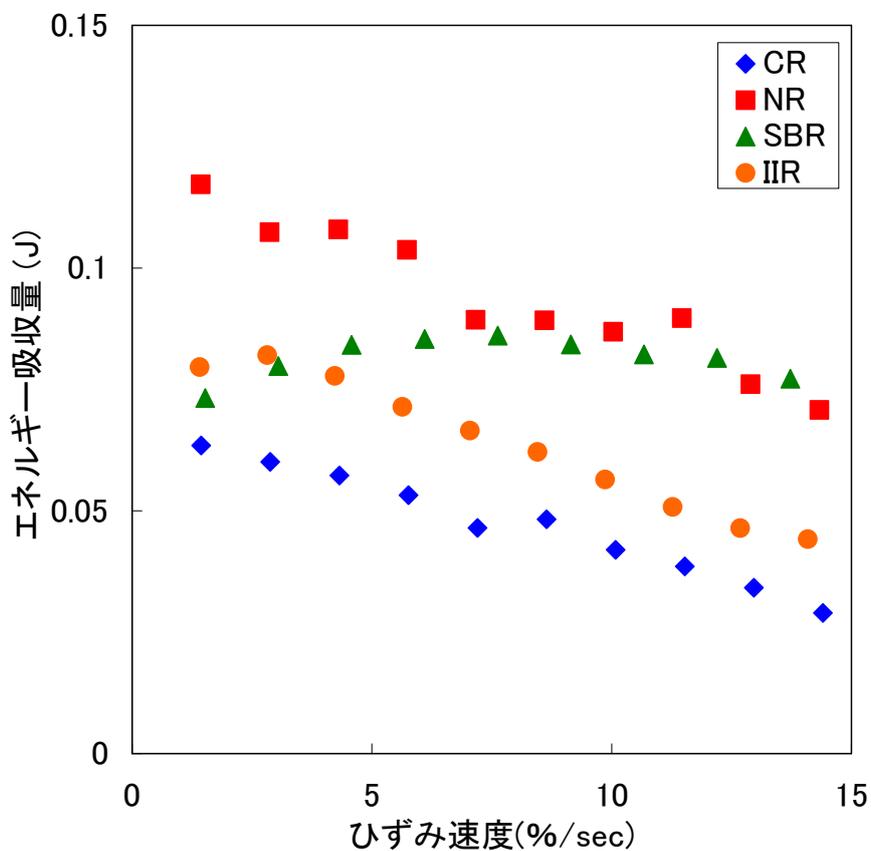


図 7.15 ひずみ速度とエネルギー吸収量の関係

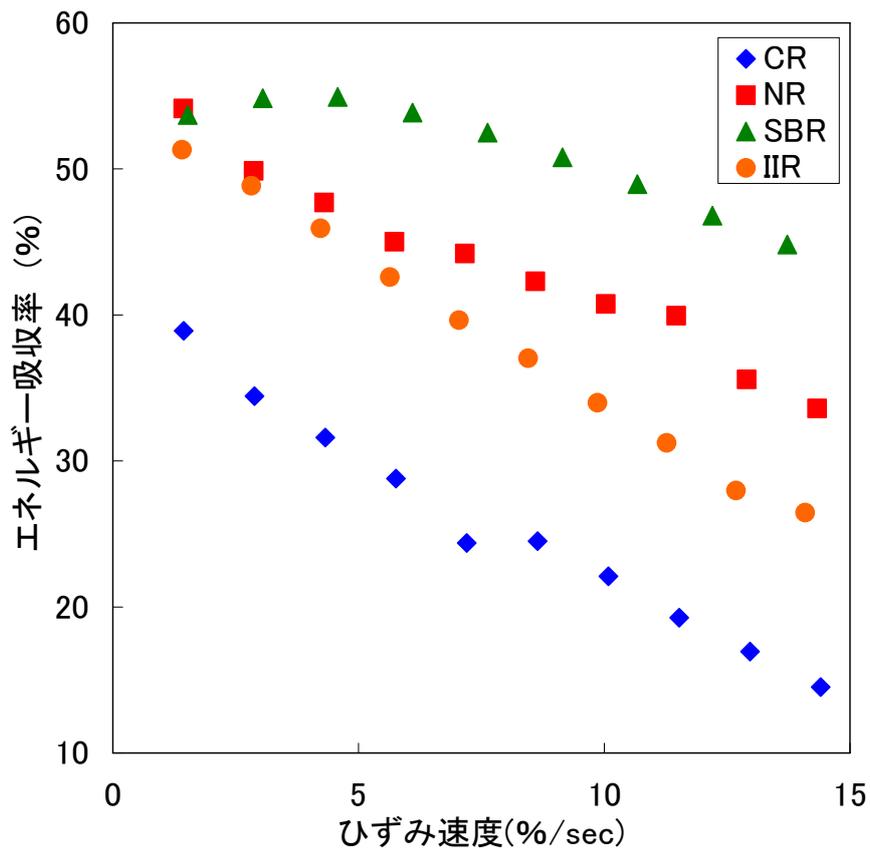


図 7.16 ひずみ速度とエネルギー吸収率の関係

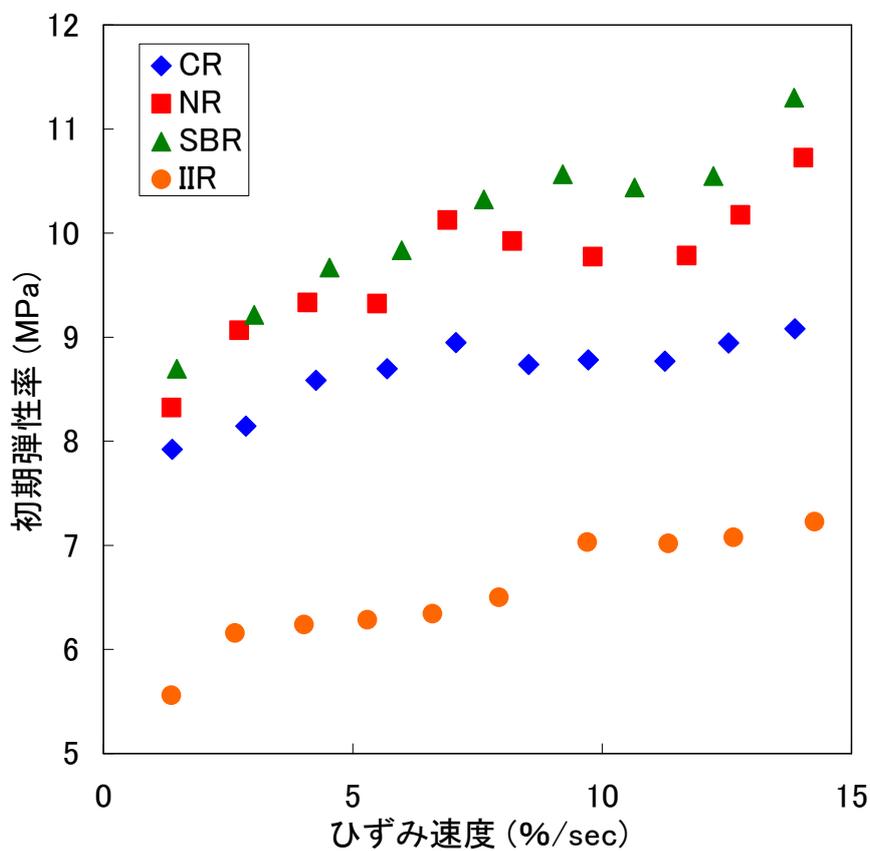


図 7.17 ひずみ速度と圧縮初期弾性率の関係

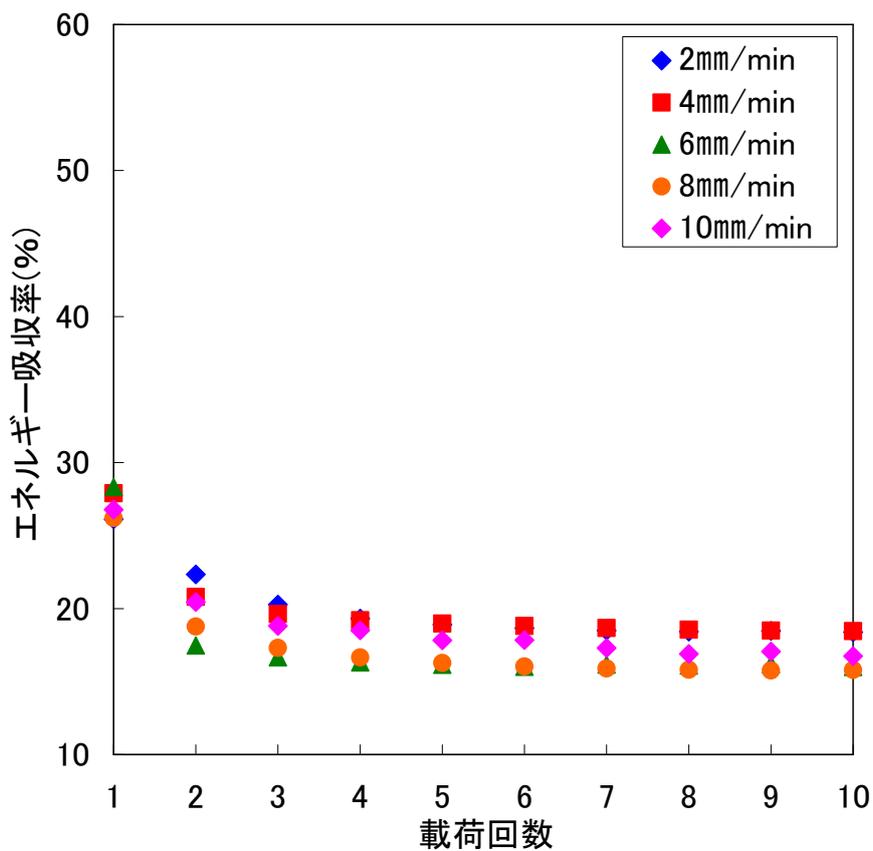


図 7.18 载荷回数とエネルギー吸収率の関係(CR)

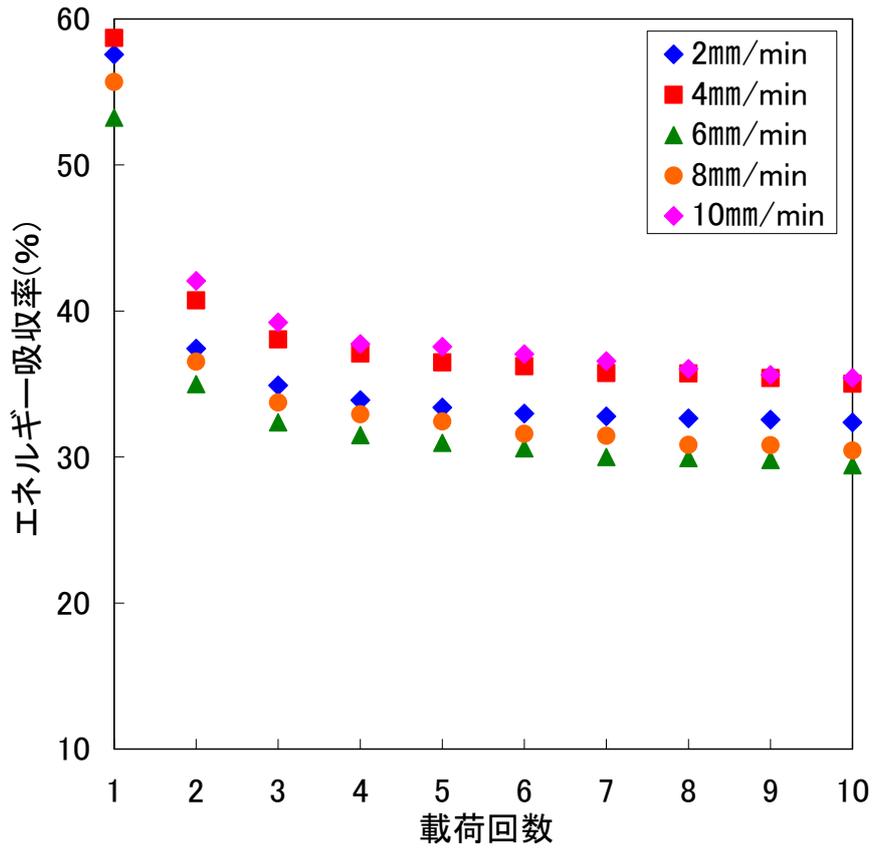


図 7.19 载荷回数とエネルギー吸収率の関係 (NR)

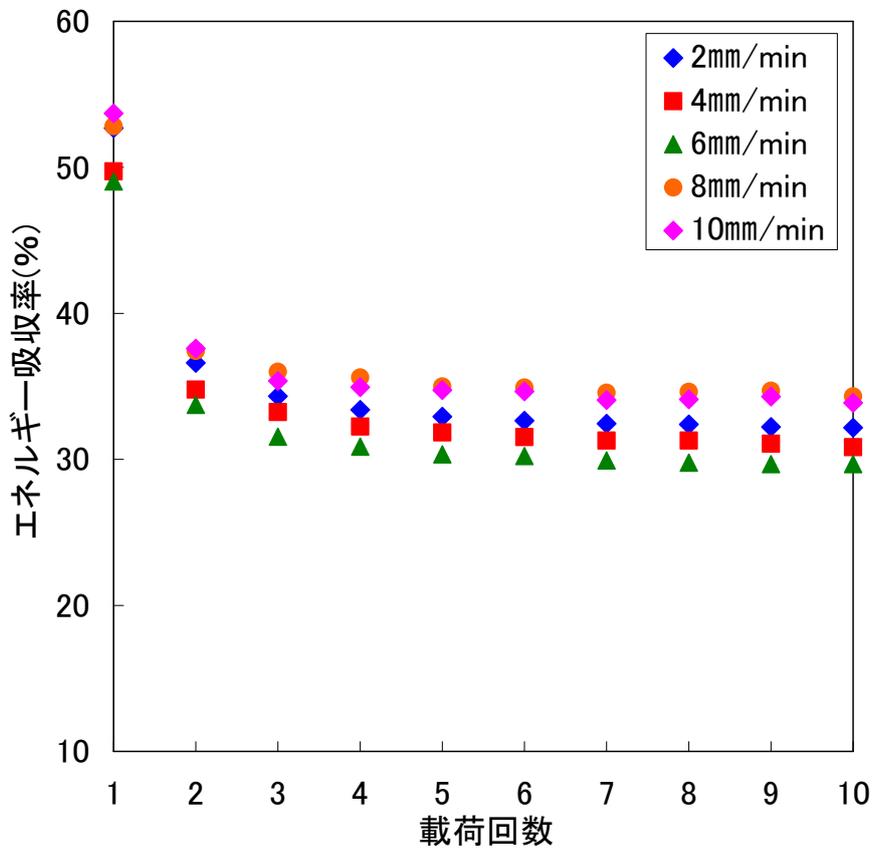


図 7.20 载荷回数とエネルギー吸収率の関係 (SBR)

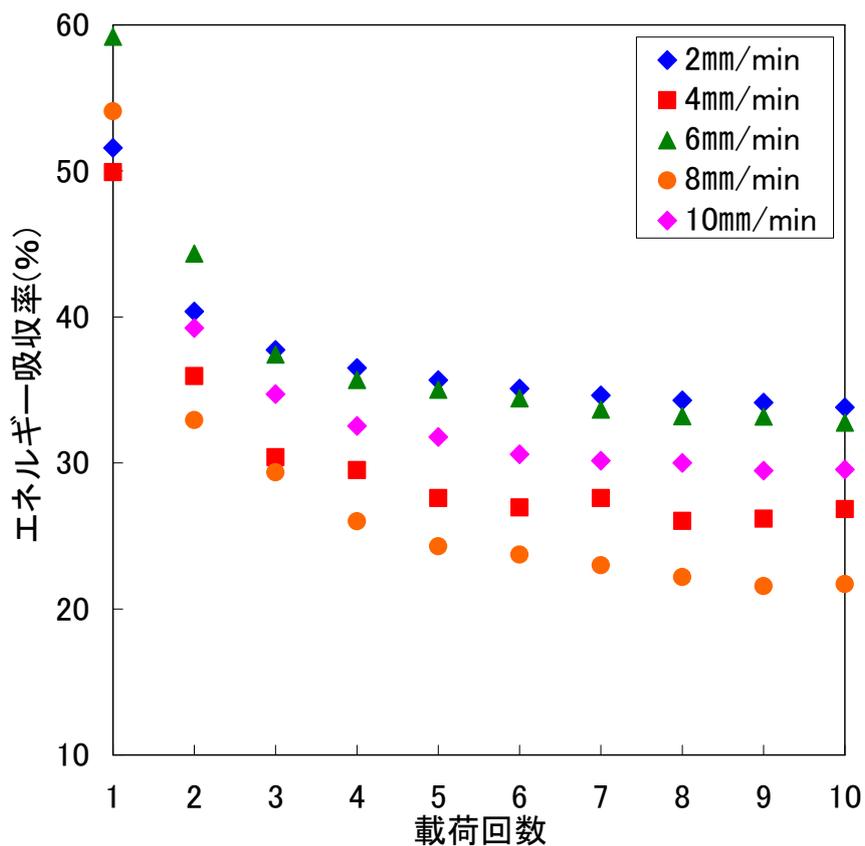


図 7.21 载荷回数とエネルギー吸収率の関係 (IIR)

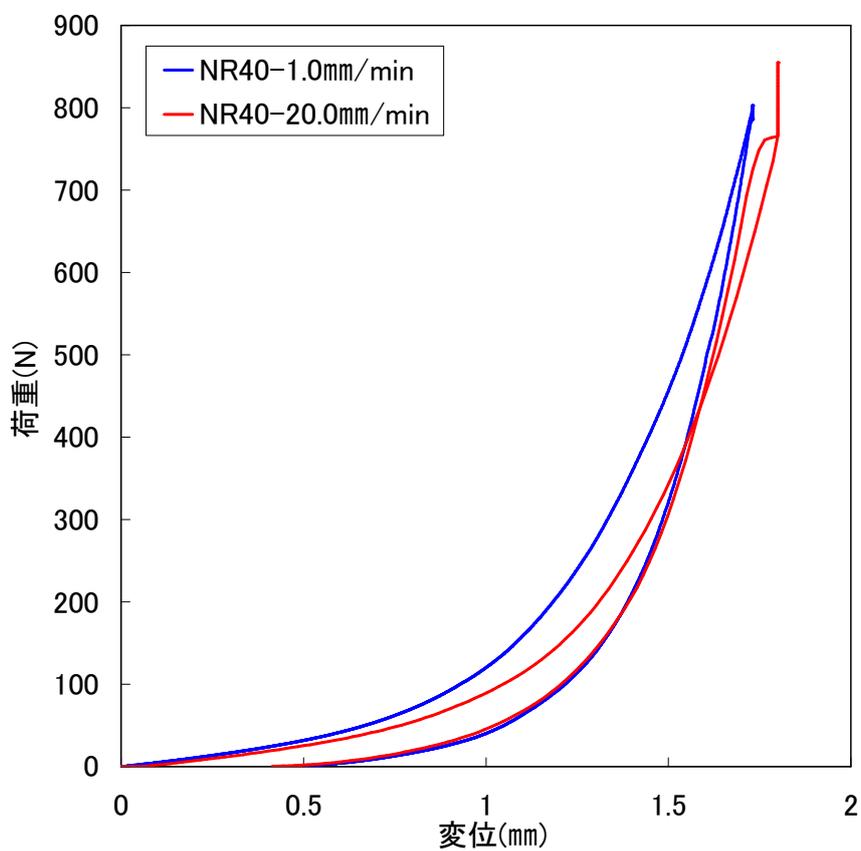


図 7.22 NR40 の荷重-変位関係 (変位速度 1.0, 20.mm/min)

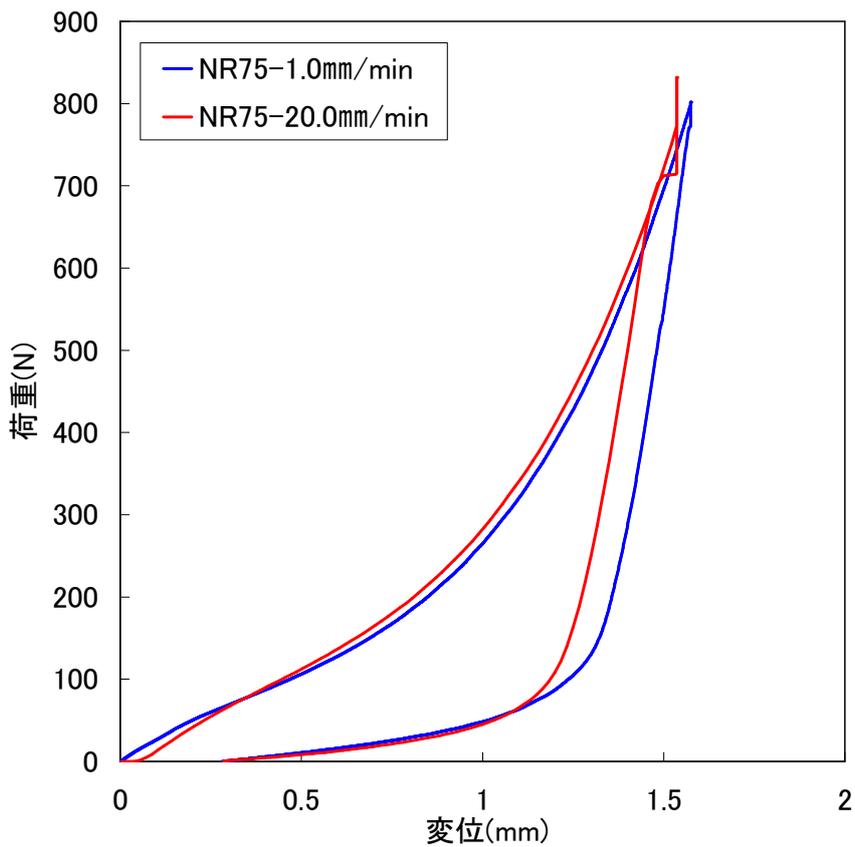


図 7.23 NR75 の荷重-変位関係 (変位速度 1.0, 20.mm/min)

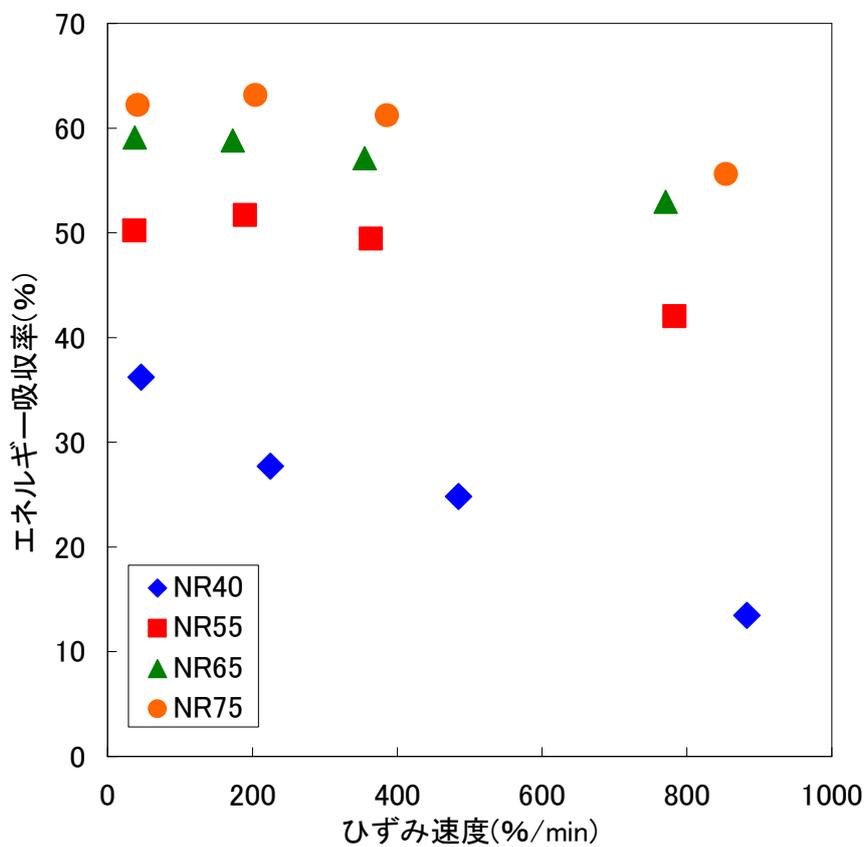


図 7.24 硬度によるエネルギー吸収率のひずみ速度依存性の変化

7.3.5 考察

①弾性率に関する考察

図 7.14 より、ひずみが 40%を超えるとゴムは急激に弾性率が上昇していくことが分かる。また、40%以下の低ひずみでは、SBR と NR が同程度、続いて CR, IIR の順に弾性率が高いが、60%以上の高ひずみでは CR, NR, IIR, SBR の順に弾性率が高くなる。したがって、初期弾性率と硬化域の弾性率の間には相関が無いと考えられる。これは、低ひずみではエントロピー弾性が、高ひずみではエネルギー弾性が支配的になるためであり、それぞれの弾性成分の大きさはゴムの種類に依存していると考察できる。

②エネルギー吸収性に関する考察

ひずみ速度とエネルギー吸収量の関係を図 7.15 に、ひずみ速度とエネルギー吸収率の関係を図 7.16 に示す。これらの図から、ひずみ速度が速くなるにつれてエネルギー吸収量もエネルギー吸収率が低下することが分かる。これは、ひずみ速度が速い、つまり衝突の時間が短いと応力の緩和量が少なくなり、除荷時に放出されるエネルギーが多くなるためであると考えられる。これらのことから、桁間衝突のようにひずみ速度が速い場合のエネルギー吸収性は今回の実験のようなひずみ速度が遅い場合に比べて、低くなると考えられる。

ゴムの種類に注目すると、NR や SBR のエネルギー吸収性が高いことが分かる。これら二つのゴムについて IIR のエネルギー吸収性が高く、四種類の中で最もエネルギー吸収性が低いのは CR であることが分かった。

③圧縮初期弾性率に関する考察

ひずみ速度と圧縮初期弾性率の関係を図 7.17 に示す。この図より、ひずみ速度が速くなるにつれて圧縮初期弾性率が上昇していくことが分かる。よって、桁間衝突の様に、ひずみ速度の速い場合は初期弾性率が高くなり、衝突力の低減効果は圧縮試験により評価されているものよりも低くなると考えられる。しかし、ゴムの弾性率は鋼材などに比べ 1/10000 程度とかなり低いいため、緩衝材として応用する際に、初期弾性率の速度依存性については考慮する必要は無いと考えられる。

次に、ゴムの種類に着目すると、IIR は他のゴムに比べ飛びぬけて圧縮初期弾性率が低く、四種類のゴムの中では特に衝突力の低減効果に優れていると考えられる。

④繰返し衝突に関する考察

繰返し载荷によるエネルギー吸収率の変化を図 7.18 から図 7.21 に示す。これらの図から、二度目に载荷したときのエネルギー吸収率は、一度目の载荷に比べ、CR では 8%程度、NR では 15%程度、SBR では 15%程度、12%程度低下することが分かった。载荷回数が増えるにつれてエネルギー吸収性は低下してゆくが、CR, NR, SBR では三回目以降の载荷では大きな変化が無かった。これらに比べ IIR ではエネルギー吸収量の低下が八回目の载荷まで見られた。IIR は他のゴムに比べて载荷した後の変形の回復が遅いためこのような変化が生じたと考えられる。これらの結果から、繰返し载荷に関しては NR と SBR が安定して高いエネルギー吸収性を発揮すると考えられる。

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

⑤配合によるエネルギー吸収量のひずみ速度依存性に関する考察

図 7.24 からカーボンブラック配合量が増加すると、エネルギー吸収率のひずみ速度依存性は弱くなることが分かった。このことはゴムが応力を緩和する速度と関係があると考えられる。カーボンブラックの配合量が少ないと、応力を緩和する速度が遅く、ひずみ速度が速くなり応力の作用している時間が短くなると、応力の緩和量が少なくなり、入力されたエネルギーの多くが放出されると考えられる。逆にカーボンブラックの配合量が多いと、応力を緩和する速度が速く、短時間応力が作用するだけでも応力の緩和量は多くなり、除荷時に放出されるエネルギーが少なくなると考えられる。

7.3.6 結論

本検討では変位速度を変化させてゴムの圧縮試験を行い、ゴムのエネルギー吸収性と初期弾性率のひずみ速度依存性について検討した。その結果を以下にまとめる。

- ①ゴムはひずみが40%を超えると急激に弾性率が上昇する。
- ②ひずみ速度が速くなるにつれてゴムのエネルギー吸収性は低下する。
- ③四種類のゴムの中では特にNRとSBRのエネルギー吸収性が高い。
- ④ひずみ速度が速くなるにつれてゴムの圧縮初期弾性率は上昇する。
- ⑤ひずみ速度による圧縮初期弾性率の変化は、ゴムの弾性率が鋼材の弾性率に比べはるかに低いため、ほぼ無視できる。
- ⑥IIRは他のゴムに比べ圧縮初期弾性率が低いため衝突力の低減効果に優れる。
- ⑦繰り返し载荷を行うと、エネルギー吸収率は低下するが、CR、NR、SBRでは、载荷回数が三回程度でほぼ一定となる。
- ⑧IIRは载荷回数が八回程度ではエネルギー吸収性がほぼ一定となる。
- ⑨繰り返し载荷に関してはNRとSBRが安定して高いエネルギー吸収性を発揮する。
- ⑩カーボンブラックの配合量が増加するとエネルギー吸収性のひずみ速度依存性は弱くなる。

7.4 入力 of 最大値に関する検討

7.4.1 目的

ゴムが発揮するエネルギー吸収性は、最大荷重や最大ひずみなど入力の最大値により変化する。またその変化は、ゴムの荷重-変位関係が非線型であることから、非線型になると考えられる。入力の最大値とエネルギー吸収性の関連性が明らかになれば、ゴムがエネルギー吸収性を十分発揮できるようにゴム製緩衝材を設計することができると考えられる。本検討では、最大荷重を変化させて繰り返し圧縮試験を行い、ゴムのエネルギー吸収性を評価した。これらの結果から、入力の最大値とゴムのエネルギー吸収性の関連を考察することを目的とした。

7.4.2 試料・試験体

試料はクロロプレンゴム(CR)、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)とし、カーボンブラックのみで硬度を 65 度に調節したものを用いた。試験体はゴムの種類に硬度を添えて、CR65 のように呼ぶこととする。試験体は図に示すような直径 6.0 mm、厚さ 2.4 mm の円盤状とした。

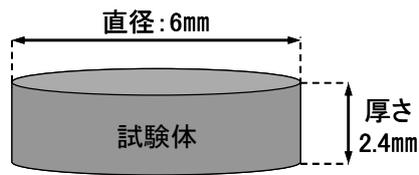


図 7.25 試験体の形状及びサイズ

7.4.3 実験条件

装置は(株)島津製作所製オートグラフ AGS-J 1 kN を用いた。変位速度は 10.0mm/min で、最大荷重は 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, 100, 50N の 10 通りとした。なお、変位と荷重のサンプリング間隔は 0.05 秒である。

7.4.4 実験結果

実験結果の中でも NR65 の荷重-変位関係を図 7.26 に示す。なお、荷重-変位関係は一度目の圧縮の場合のみ示した。さらにそこから、エネルギー吸収量とエネルギー吸収性を算出し、最大荷重とエネルギー吸収量の関係として図 7.27 に、最大荷重とエネルギー吸収率の関係として図 7.28 に、最大ひずみとエネルギー吸収量の関係として図 7.29 に、最大ひずみとエネルギー吸収率の関係として図 7.30 に、それぞれ示す。

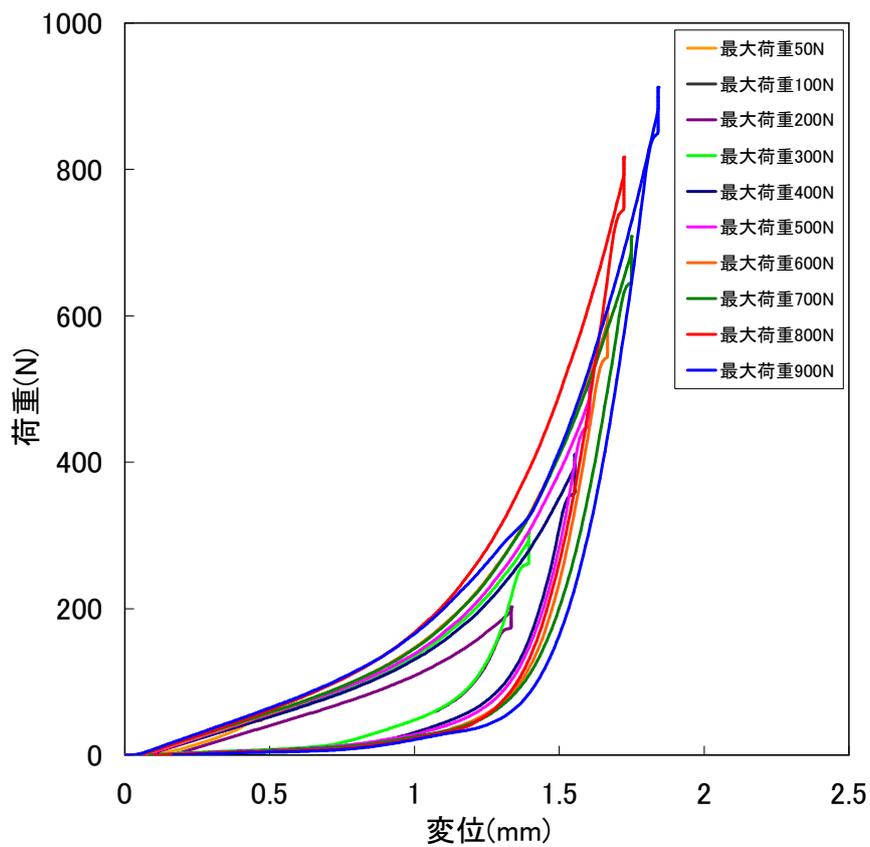


図 7.26 NR65 の荷重-変位関係

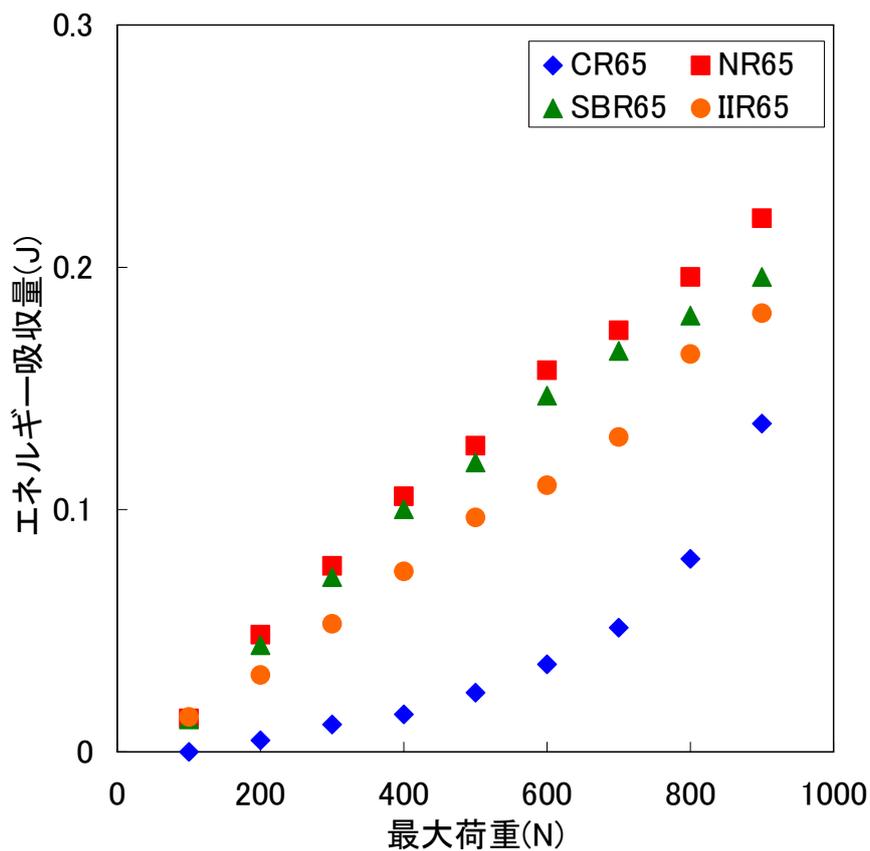


図 7.27 最大荷重とエネルギー吸収量の関係

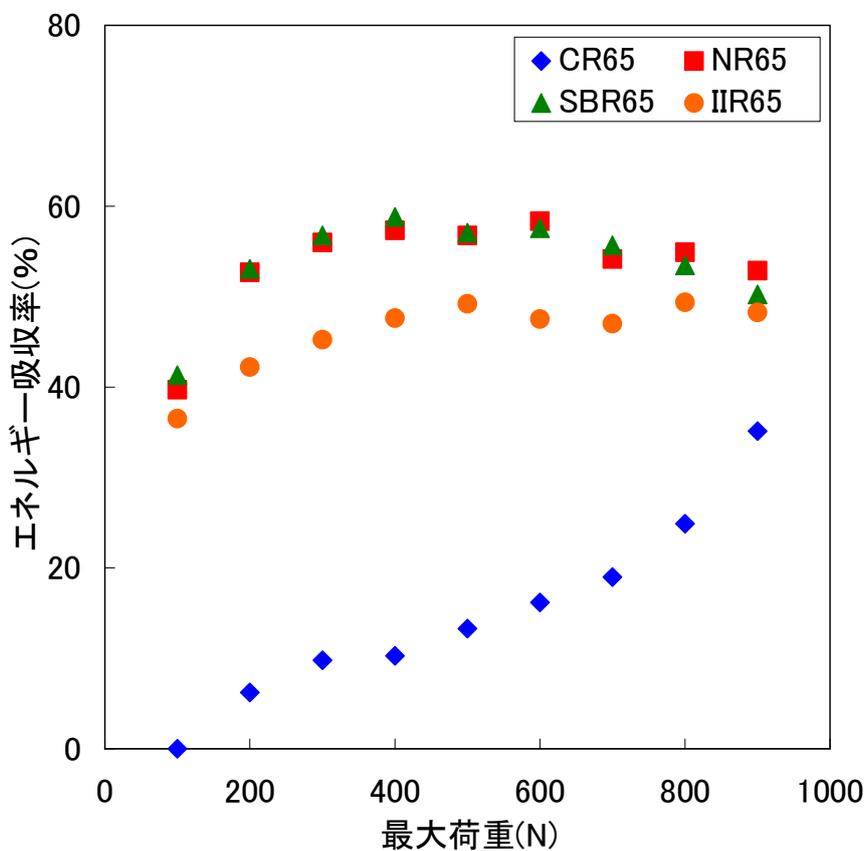


図 7.28 最大荷重とエネルギー吸収率の関係

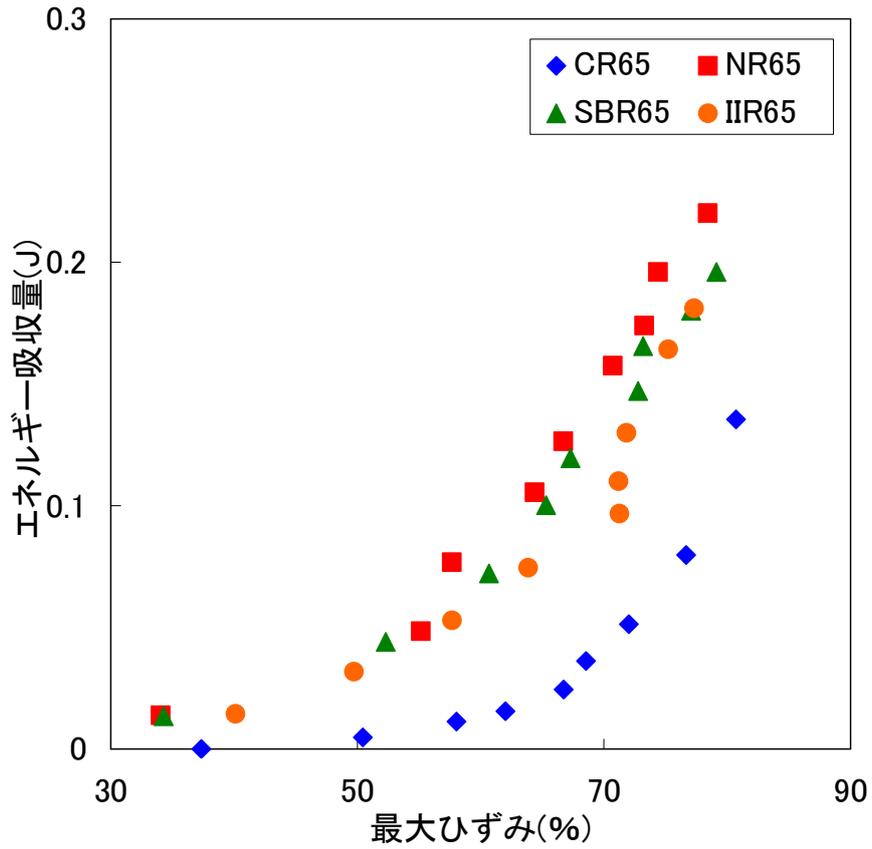


図 7.29 最大ひずみとエネルギー吸収量の関係

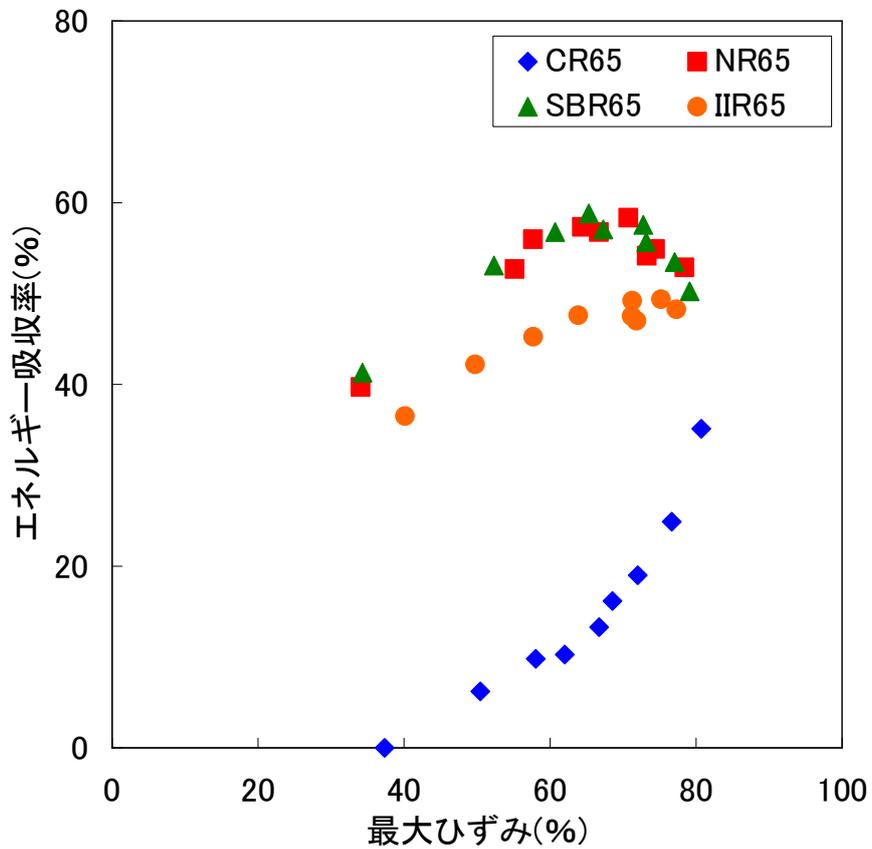


図 7.30 最大ひずみとエネルギー吸収率の関係

7.4.5 考察

図 7.27 よりゴムに与える最大荷重が大きくなるとエネルギー吸収量は増大してゆくことが分かった。一方図 7.28 に注目してみると NR, SBR, IIR ではエネルギー吸収率は最大荷重が 300N 以上になると一定値を示すことがわかる。このことから, NR, SBR, IIR の持つ基本的なエネルギー吸収率は約 60% であり, 荷重が 300N(応力 10.6MPa)以上になれば, そのエネルギー吸収性を十分発揮していると考えられる。CR は最大荷重が大きくなればなるほどエネルギー吸収率が高くなる。これは CR が特に高ひずみ領域でエネルギーを吸収しているためであると考えられる。以上のことをまとめると, ゴムは作用する荷重やひずみの最大値で発揮する性能が変化し, 特にエネルギー吸収性については, 荷重が大きくなればなるほどエネルギー吸収量が増加することが分かった。このように荷重の上限値には制限が無いが, 下限値は存在し, ゴムの持つエネルギー吸収性を十分発揮するためには NR, SBR, IIR であれば 300N(応力 10.6MPa)以上の荷重が作用する必要がある。

7.4.6 結論

本章では最大荷重を変化させてゴムの圧縮試験を行った。その結果から最大荷重によるゴムのエネルギー吸収性の変化について検討した。その結果を以下にまとめる。

- ① ゴムに作用する荷重やひずみが大きくなると, エネルギー吸収量は増大する。
- ② ゴムの持つエネルギー吸収性を十分発揮するためには, 特定の荷重やひずみ以上の入力を与える必要がある。

7.5 配合に関する検討

7.5.1 目的

ゴムの性能は配合により大きく変化する。ゴムはその作成段階から様々な混ぜ物が加えられており、代表的なものとして、ゴムを架橋させる架橋剤、ゴムの硬度・弾性率、耐摩耗性、耐候性を上昇させるための補強材や、主にオゾン劣化を防止する老化防止剤、ゴム製品の嵩を増すための増容材などがある^{7,8)}。

本検討では、補強材の配合量が異なるゴムについて、繰り返し圧縮载荷試験を行い、ゴムの初期弾性率とエネルギー吸収性を評価した。これらの結果から、より良い緩衝ゴムを作成するための配合を提案することを目的とした。

7.5.2 試料・試験体

試料にはクロロプレンゴム(CR)、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)の四種類を選択した。表 7.1 に各試料の名称、ゴムの種類、硬度、カーボンブラックの配合量(重量分率)をまとめる。試験体はゴムの種類に硬度を添えて、CR65 のように呼ぶこととする。試料の形状は直径 6.0mm、厚さ 0.5~0.8mm の円盤状である。この試料は非常に薄いもので、変位速度によっては圧盤同士が接触し、正確なデータが得られない可能性がある。このため上記の円盤状試料を 3~5 枚重ね、厚さを 2mm 以上としたものを試験体とした。

表 7.1 試料の名称と配合

試料名	種類	硬度	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

7.5.3 実験条件

試験機は島津製作所製オートグラフ AGS-J 1kN を用いた。最大荷重は 900N、変位速度は 10.0mm/min、载荷回数は 10 回とした。なお、変位と荷重のサンプリング間隔は 0.05 秒である。

7.5.4 実験結果

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

NR の荷重-変位関係を図 7.31 に、応力-ひずみ関係を図 7.32 に、NR の弾性率-ひずみ関係を図 7.33 に示す。

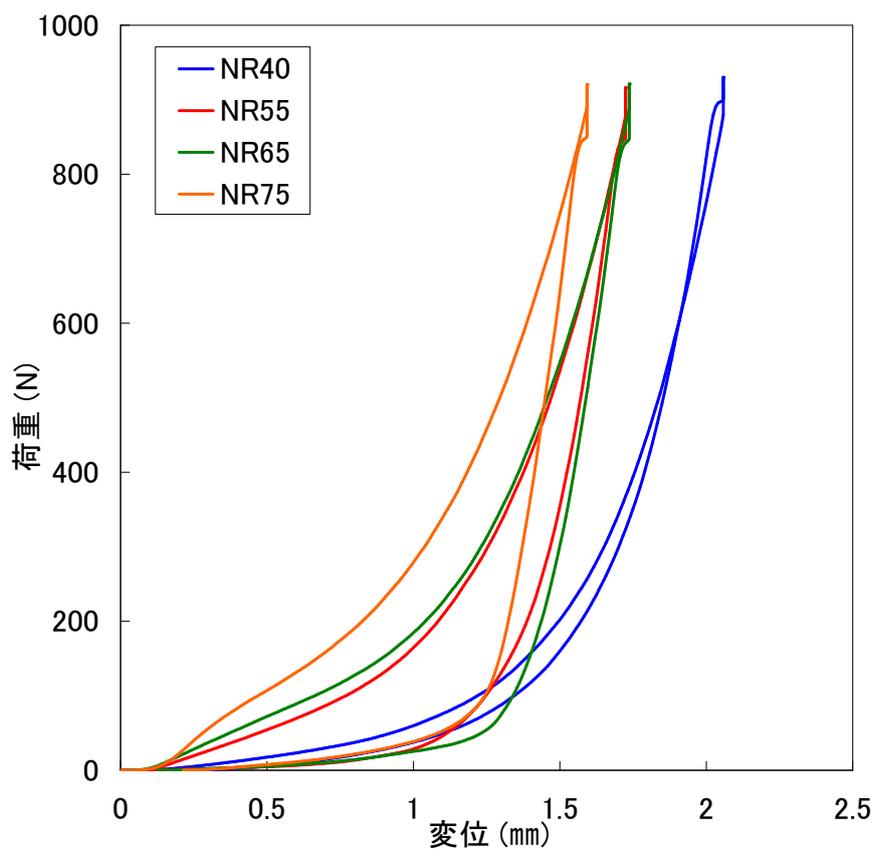


図 7.31 NR の荷重-変位関係

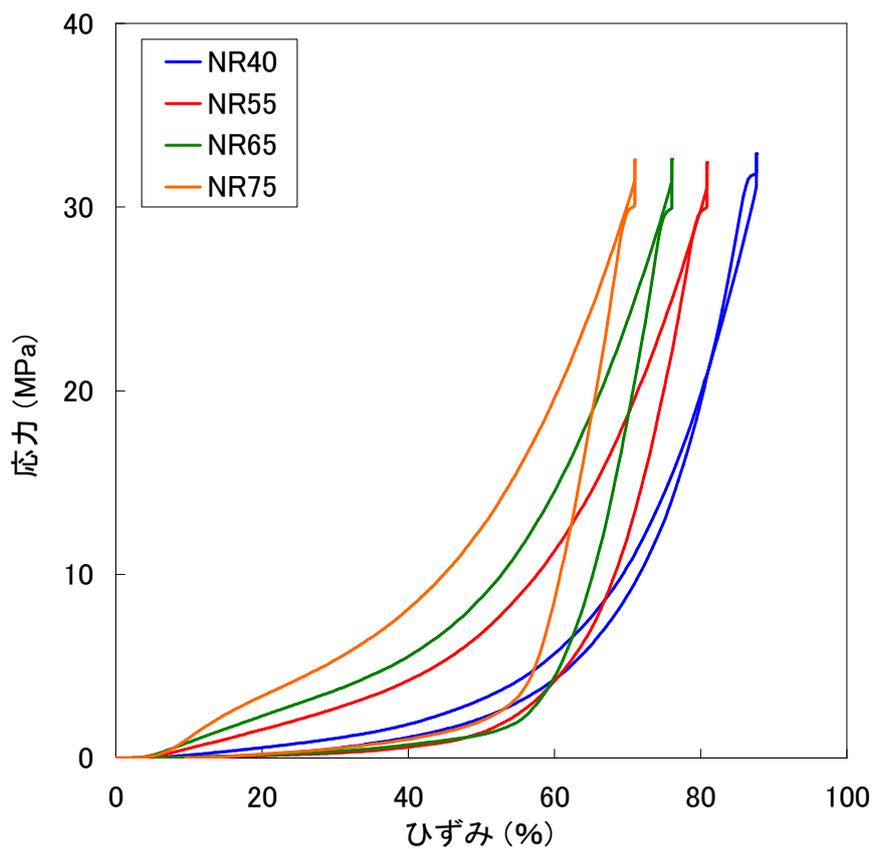


図 7.32 NR の応力-ひずみ関係

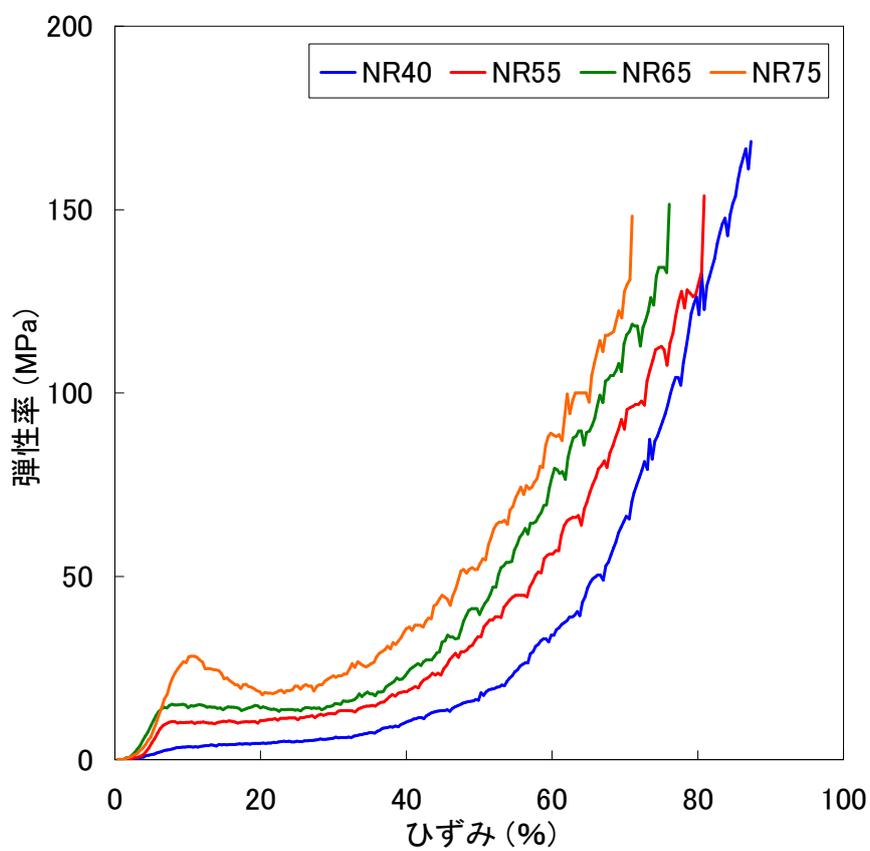


図 7.33 NR の弾性率-ひずみ関係

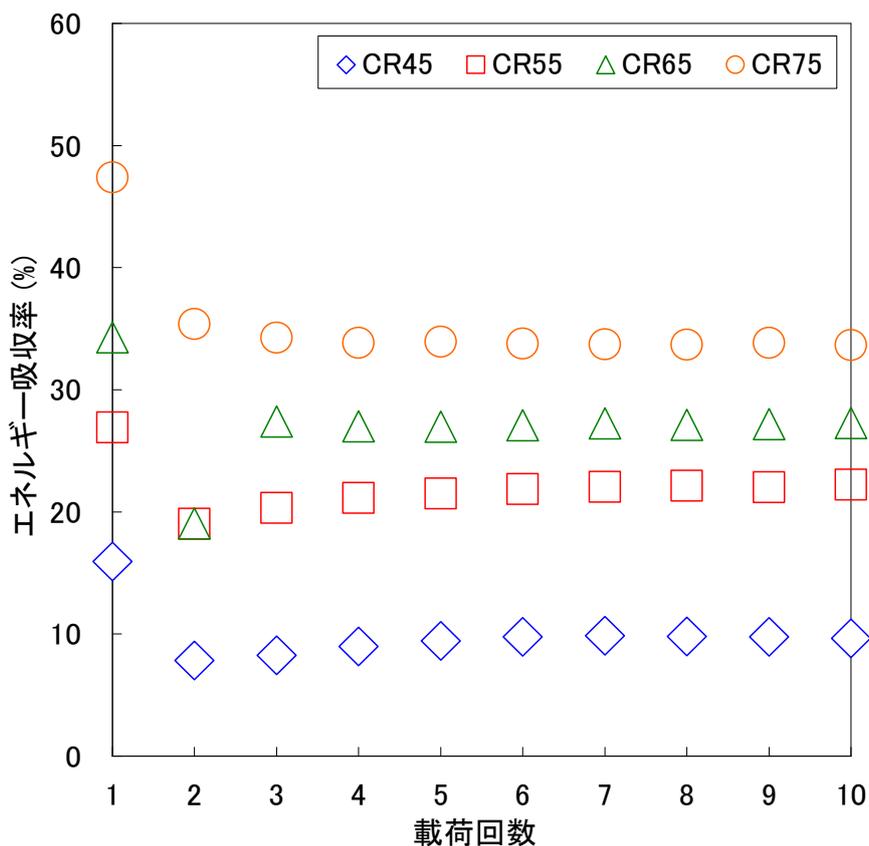


図 7.34 載荷回数とエネルギー吸収率の関係 (CR)

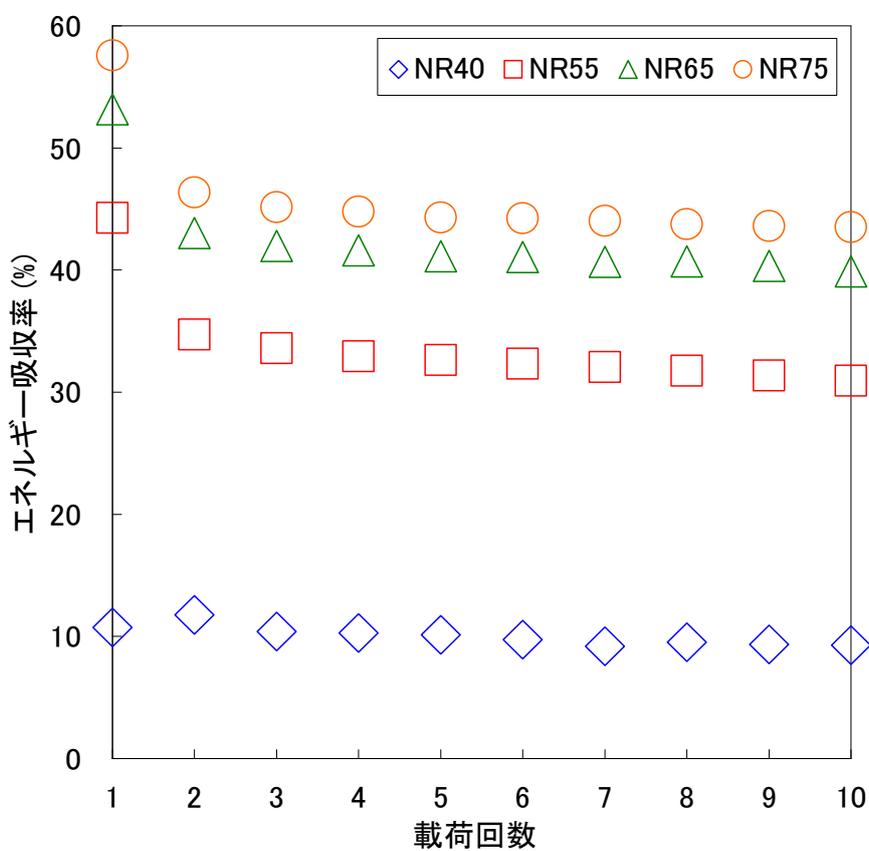


図 7.35 載荷回数とエネルギー吸収率の関係 (NR)

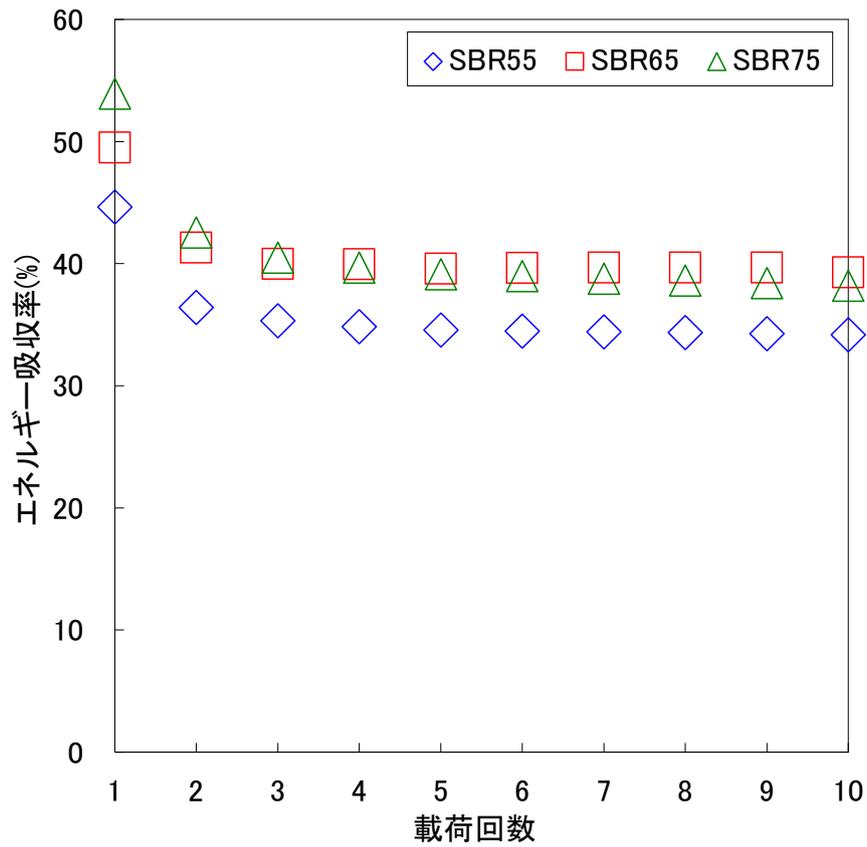


図 7.36 載荷回数とエネルギー吸収率の関係 (SBR)

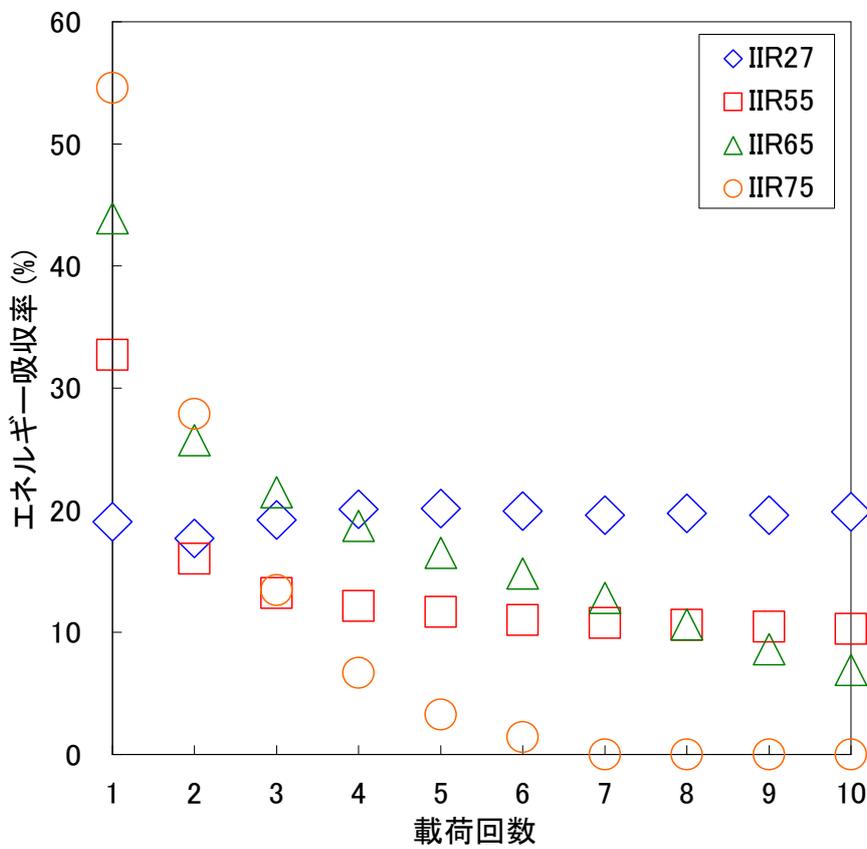


図 7.37 載荷回数とエネルギー吸収率の関係 (IIR)

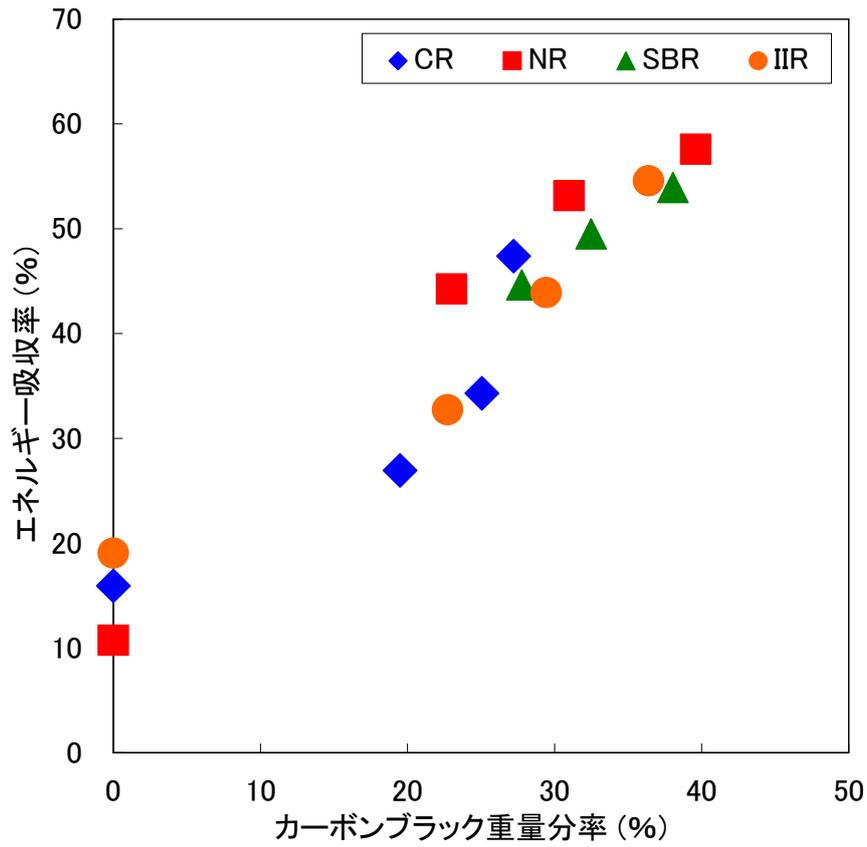


図 7.38 カーボンブラック配合量とエネルギー吸収率の関係

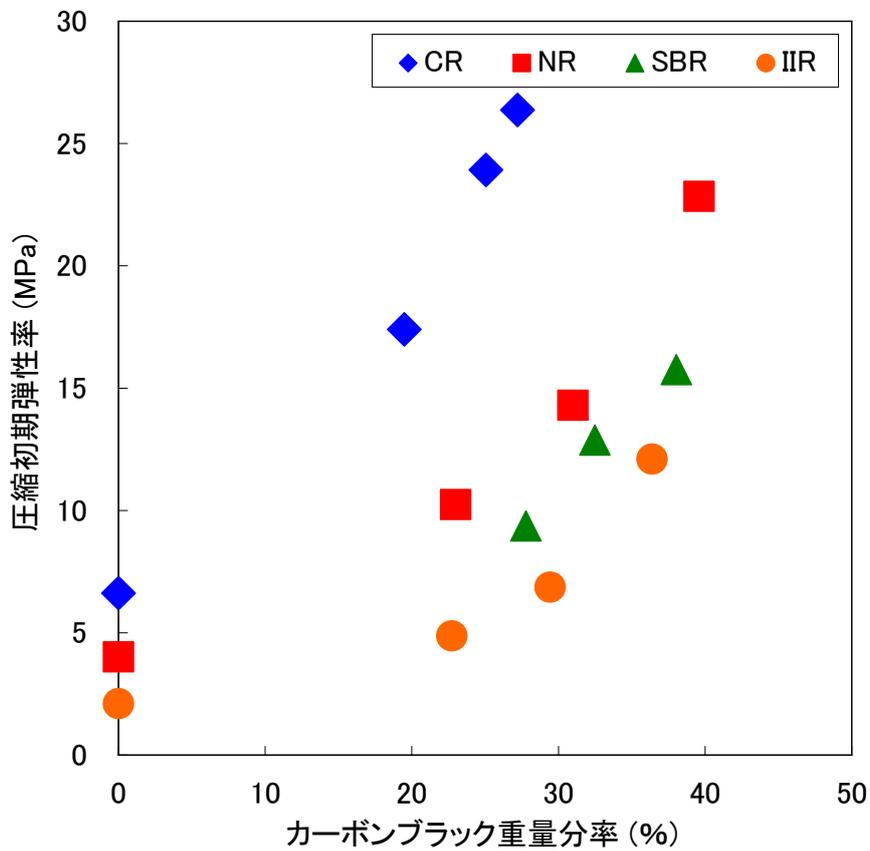


図 7.39 カーボンブラック配合量と圧縮初期弾性率の関係

7.5.5 考察

①エネルギー吸収性に関する考察

全ての実験結果より、エネルギー吸収率を算定し、カーボンブラック配合量との関係として、それぞれ図 7.38 に示す。この図より、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することがわかる。また、エネルギー吸収率はゴムの種類にほとんど依存せず、むしろカーボンブラックの配合量に強く依存していると言える。

カーボンブラック配合量によるエネルギー吸収率の上昇について、ゴムの分子鎖の運動性という観点から考察する。図 7.40 のようにカーボンブラックは分子鎖の運動を阻害するため、ゴムは変形しにくくなり、初期弾性率が上昇すると共に、変形させるために必要になるエネルギーが増大する。これが補強効果である⁷⁾⁹⁾。さらに、カーボンブラックは変形後もとに戻ろうとする分子鎖の運動も阻害するため、力を取り去ってもゴムは瞬時に復元しにくくなり、変形が残りやすくなる。このようにカーボンブラックを配合することでゴムが塑性的になり、エネルギー吸収性が増大したと考えられる。

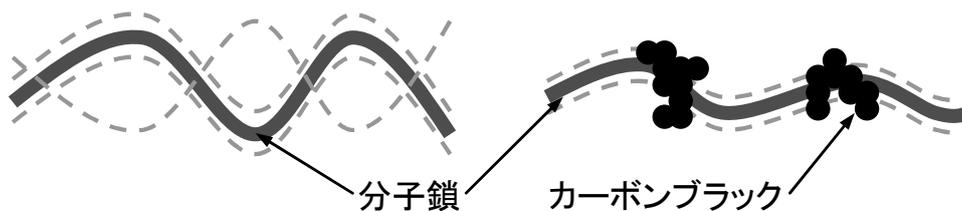


図 7.40 カーボンブラック補強による分子鎖の運動性の低下

②圧縮初期弾性率に関する考察

図 7.39 より圧縮初期弾性率はカーボンブラックの配合量が増えると上昇することが分かった。よって、衝突力の低減効果は低くなると考えられるが、鋼材の弾性率に比べれば配合による初期弾性率の変化は非常に小さいので、配合の影響は無視できると考えられる。また、圧縮初期弾性率はカーボンブラックの配合量よりもゴムの種類に強く依存することが分かった。圧縮初期弾性率は硬度やカーボンブラック配合量が同じでもゴムの種類によって異なり、四種類のゴムでは CR, NR, SBR, IIR の順に大きいことが分かった。

7.5.6 結論

本章では補強材であるカーボンブラックの配合量が異なるゴムについて圧縮試験を行った。その結果からカーボンブラック配合量によるゴムのエネルギー吸収性と初期弾性率の変化について検討した。その結果を以下にまとめる。

- ①カーボンブラックの配合量が多くなると、エネルギー吸収性は高くなる。
- ②カーボンブラックの配合量が多くなると、圧縮初期弾性率は高くなる。
- ③ゴムの配合による圧縮初期弾性率の変化は、鋼材などに比べると非常に小さいものなので、衝突力の低減効果にはほとんど影響を及ぼさない。
- ④圧縮初期弾性率はカーボンブラック配合量よりもゴムの種類に強く依存する。

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

⑤硬度が同じでもゴムの種類によって圧縮初期弾性率は異なる。

⑥カーボンブラック配合量が同じでもゴムの種類によって圧縮初期弾性率は異なる。

7.6 試験体の厚さに関する検討

7.6.1 目的

ゴムを緩衝材の発揮する性能は最終的には形状により決定される。このため、従来土木分野で行われてきた研究は、緩衝材の形状に関するものが多い。

桁間衝突により圧縮を受けるゴム製緩衝材の場合、形状の中でも特に重要になるのが厚さである^{7.10)}。このため、本検討では厚さの異なるゴム試験体について、様々な変位速度で繰り返し圧縮試験を行い、試験体の初期剛性とエネルギー吸収量を評価した。これらの結果から、厚さによりゴム製緩衝材の性能がどのように変化するのか検証することを目的とした。

7.6.2 試料・試験体

試料は天然ゴム(NR)とし、カーボンブラックのみで硬度を65度に調節したものをを用いた。試料はNR65と呼ぶことにする。基本となる試験片は直径6.0mm、厚さ2.4mmの円盤状であり、それを二枚重ねたもの(厚さ4.8mm)、三枚重ねたもの(厚さ7.2mm)を試験体とした。なお、試験片同士は接着剤等で接着していない。

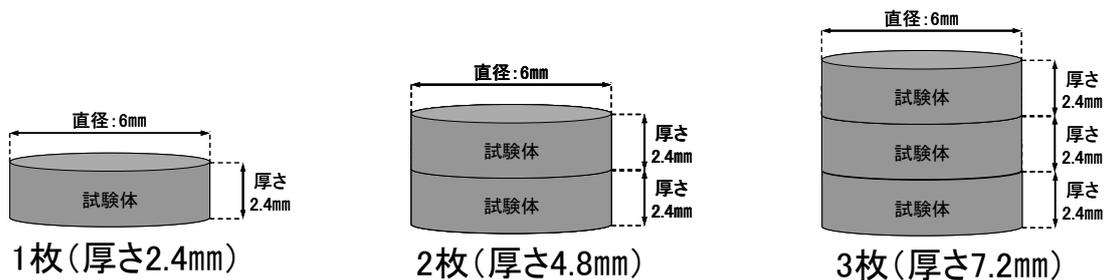


図 7.41 試験体の形状と厚さ

7.6.3 実験条件

試験機には島津製作所製のオートグラフ AGS-J 1k N を用いた。最大荷重は900Nで、変位速度は1.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0mm/minの5通り、载荷回数は10回とした。なお、変位と荷重のサンプリング間隔は0.05秒である。

7.6.4 実験結果

三つの試験体の荷重-変位関係を図7.42に、剛性-変位関係を図7.43に示す。図7.43に示す剛性-変位関係において剛性が横ばいとなり変化しない領域がある。この領域における剛性の平均値を初期剛性と定義した。

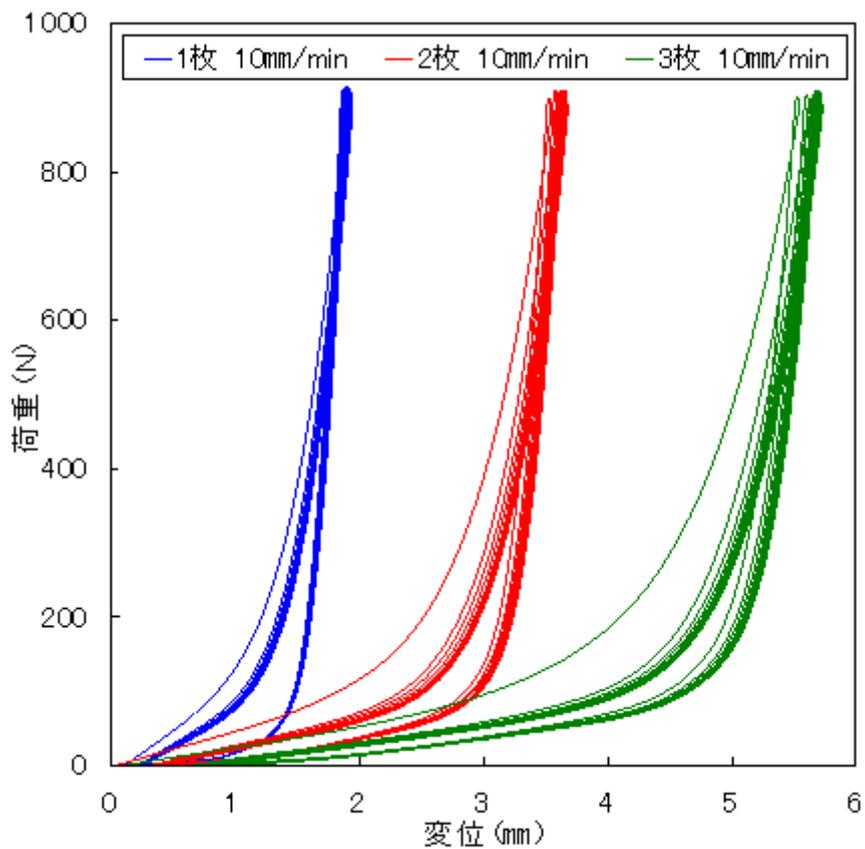


図 7.42 荷重-変位関係 (10.0mm/min)

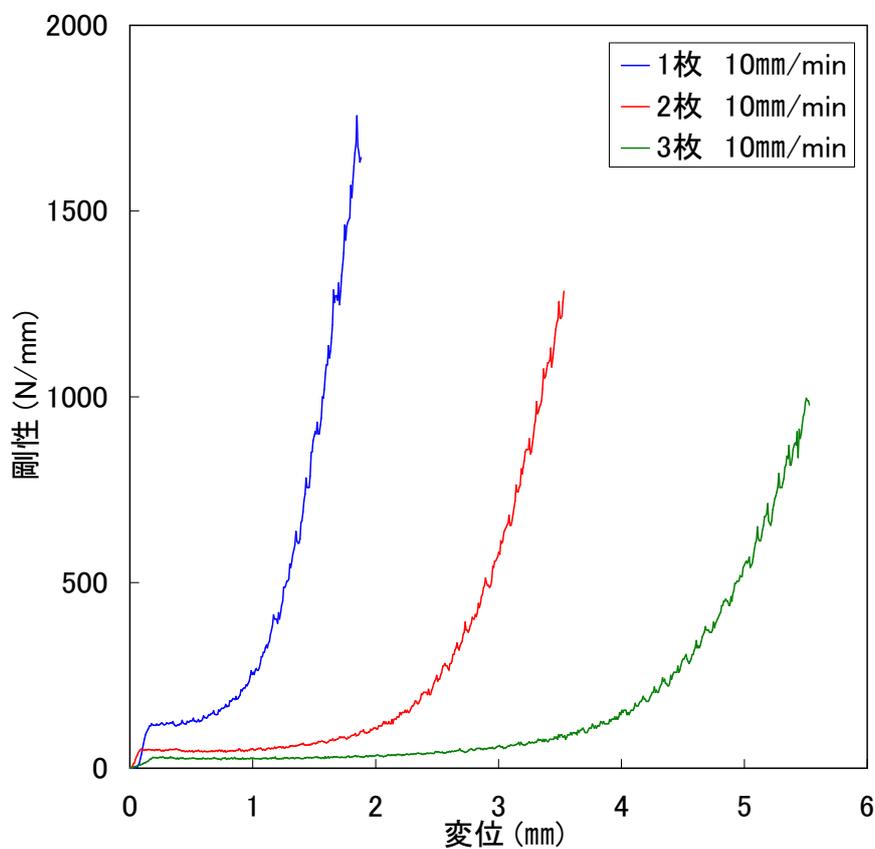


図 7.43 剛性-変位関係 (10.0mm/min)

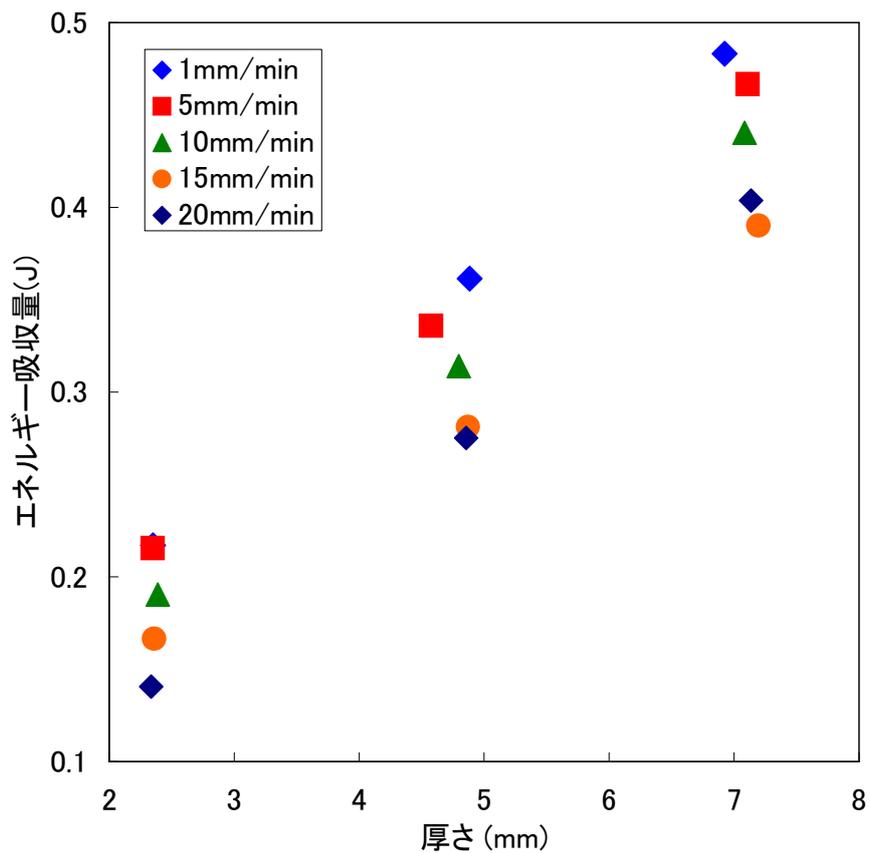


図 7.44 試験体厚さとエネルギー吸収量の関係

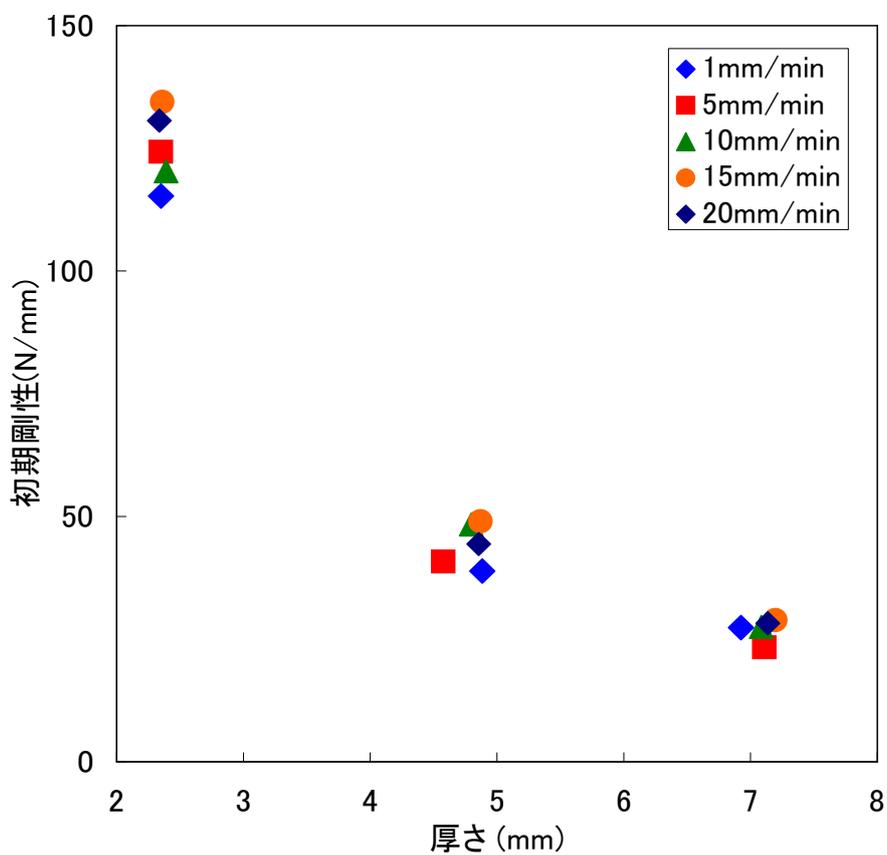


図 7.45 試験体厚さと初期剛性の関係

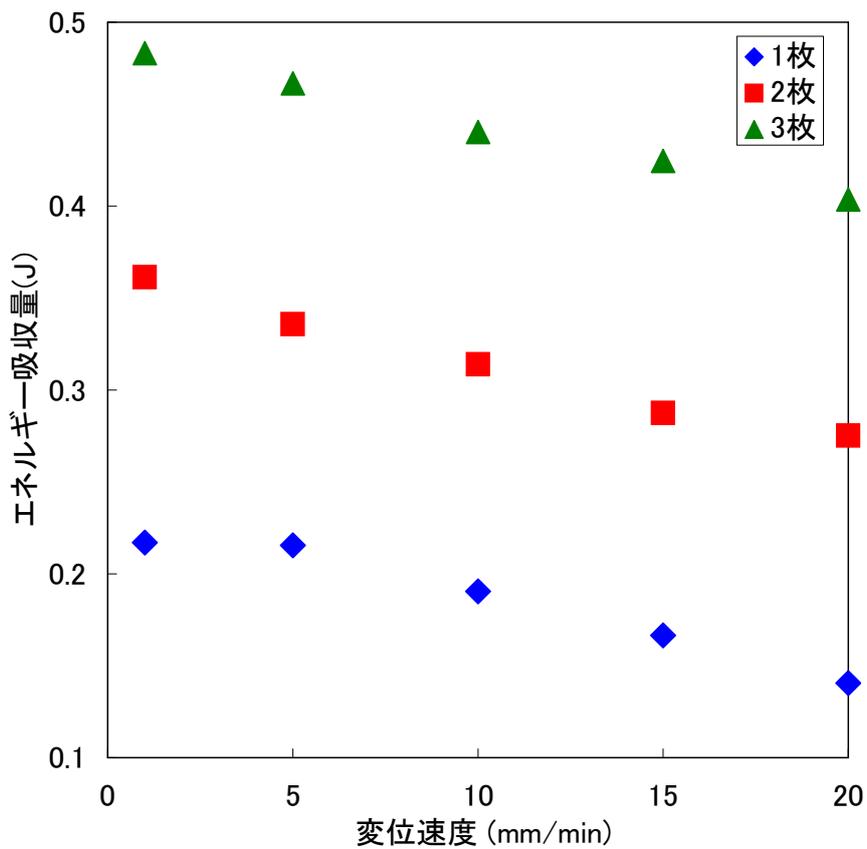


図 7.46 変位速度とエネルギー吸収量の関係

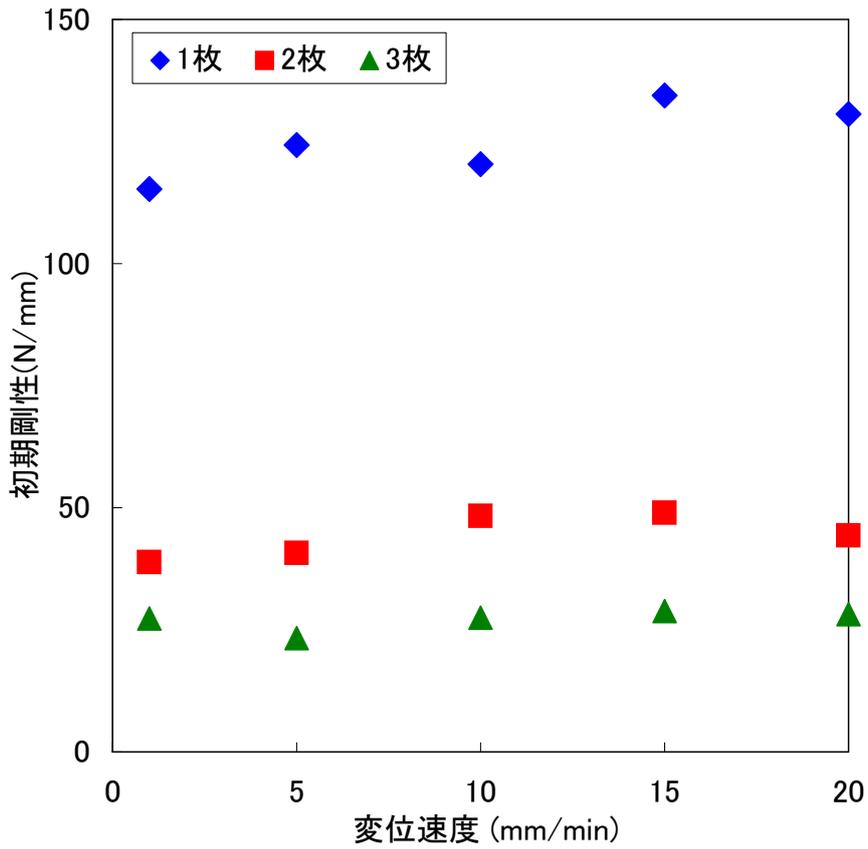


図 7.47 変位速度と初期剛性の関係

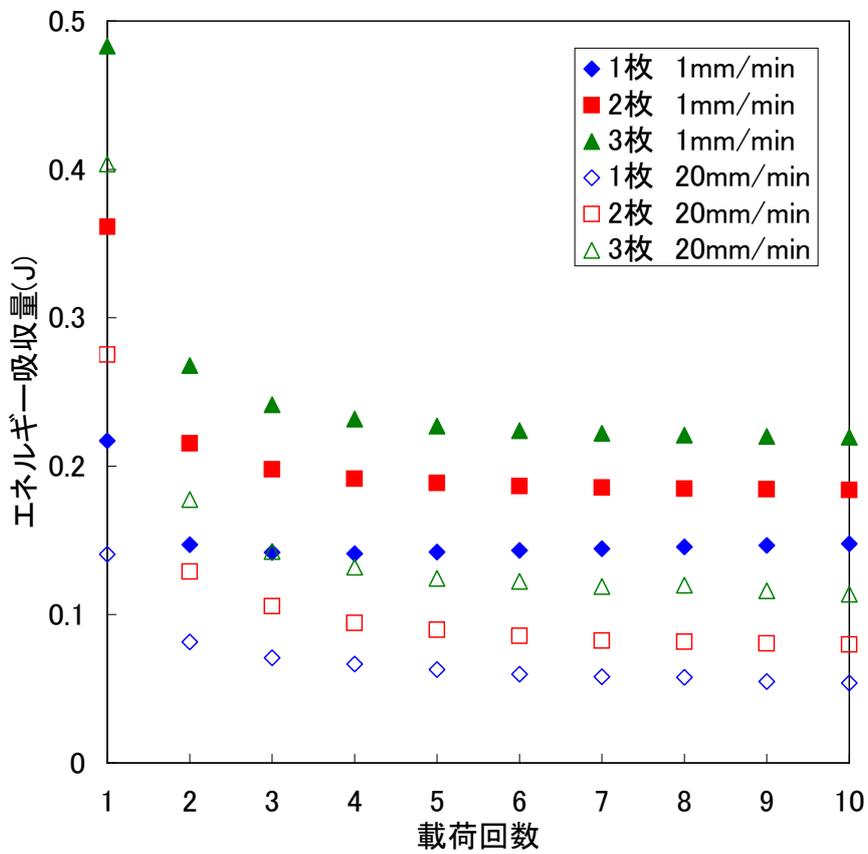


図 7.48 载荷回数とエネルギー吸収量の関係

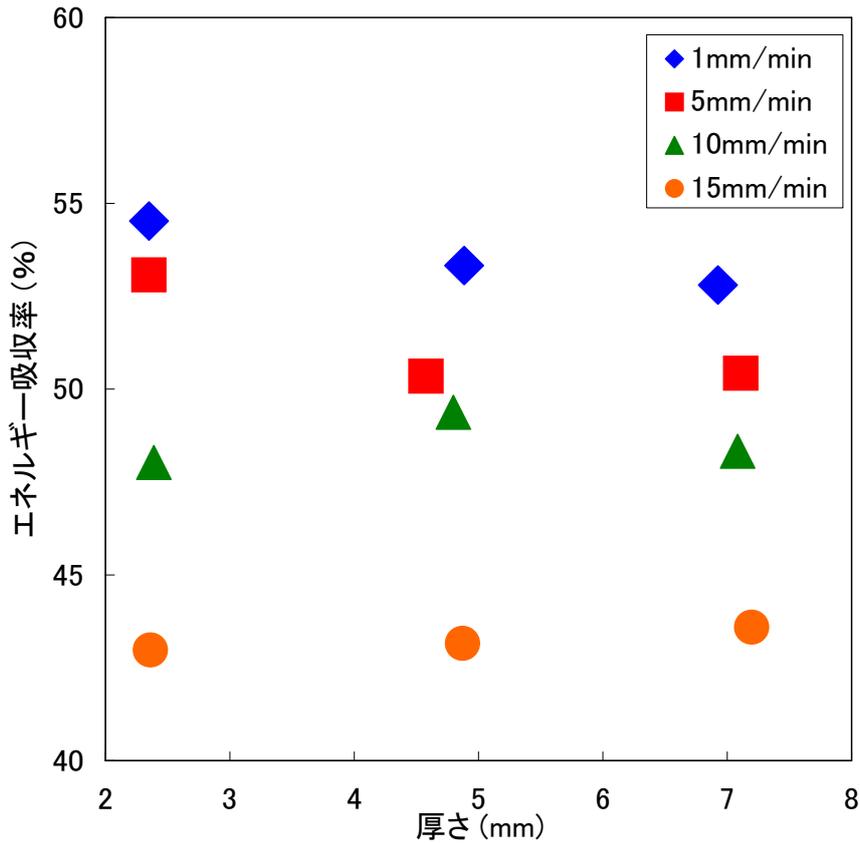


図 7.49 試験体厚さとエネルギー吸収率の関係

7.6.5 考察

①試験体の厚さがエネルギー吸収率に与える影響に関する考察

図 7.44 に試験体の厚さがエネルギー吸収量に与える影響を示す。この図より、試験体が厚くなるにつれて、エネルギー吸収量は増加することが分かる。さらに、この関係は線形 ($y=ax+b$) であると考えられる。図 7.46 に変位速度とエネルギー吸収量の関係を示す。この図より、変位速度が上昇していくと、エネルギー吸収量は減少してゆくことが分かる。この傾向は、試験体の厚さが変化しても同様で、エネルギー吸収量の変位速度依存性についても顕著な違いは無いと考えられる。

②試験体厚さが初期剛性に与える影響に関する考察

図 7.45 にゴムの厚さが初期剛性に与える影響を示す。この図より、試験体が厚くなるにつれて、初期剛性は低下することが分かる。さらに、この関係は非線型 ($y=a/x+b$) であると考えられる。図 7.47 に変位速度と初期剛性の関係を示す。試験体の厚さが増すと初期剛性の変位速度依存性は若干ではあるが弱くなった。よって、ゴム製緩衝材の厚さを増すことにより、桁の衝突速度が早い場合でも、より高い衝突力の低減効果が期待できると考えられる。

③繰返し载荷に関する考察

図 7.48 に载荷回数とエネルギー吸収量の関係を示す。この図から、エネルギー吸収量は試験体の厚さによらず、载荷回数が四回のときにほぼ一定値に収束することが分かる。

④試験体の厚さがエネルギー吸収率に与える影響に関する考察

図 7.49 に試験体の厚さとエネルギー吸収率の関係を示す。この図から、試験体の厚さが変化してもエネルギー吸収率は変化しないことが分かる。これは言い換えれば、試験体の厚さが変化しても、ゴムのエネルギー吸収性が十分発揮されているといえる。また、エネルギー吸収量は試験体の厚さにより変化するが、エネルギー吸収率は試験体の厚さにより変化していない。このため、試験体の厚さが異なる場合でもエネルギー吸収率を用いることで、ゴムそのもののエネルギー吸収性を評価できると考えられる。

⑤試験体の厚さが衝突時間に与える影響に関する考察

図 7.43 に変位速度が 10mm/min の時の変位と剛性の関係を示す。この図より、ゴムの厚さが増すと、試験体が硬化し始める変位が、大変位の方に移動していくことが分かる。このことから、高い衝突力が作用した際に、緩衝材の変位量は大きくなるが、剛性が低いままであると考えられる。さらに、試験体の厚さが増すことにより、衝突時間を長くすることができると考えられる。

7.6.6 結論

本検討では、厚さの異なるゴム試験体について圧縮試験を行い、試験体の厚さによるエネルギー吸収量と初期剛性の変化について検証した。試験体の厚さはゴム製緩衝材のゴムの厚さであると考えて、以下に検討の結果をまとめる。

- ①ゴムの厚さが増すとエネルギー吸収量は増加する。
- ②ゴムの厚さが増すと初期剛性が低下する。これにより衝突力の低減効果が高くなる。
- ③変位速度が上昇するとゴムの厚さによらずエネルギー吸収量は減少する。
- ④変位速度が上昇するとゴムの厚さによらず初期剛性は上昇する。
- ⑤ゴムの厚さによらず载荷回数が四回程度でエネルギー吸収量は一定となる。
- ⑥ゴムの厚さが変化してもエネルギー吸収率は変化しない。
- ⑦ゴムの厚さが増すと、変位が大きくなっても剛性は低いままで硬化しにくくなる。
- ⑧ゴムの厚さを増すことで衝突時間を長くすることができる。

7.7 応力緩和試験によるゴムの性能評価

7.7.1 目的

ゴムには粘弾性体であるために、応力緩和という現象が生じる^{7.11)}。応力緩和は粘弾性体の粘性成分によるものであり、エネルギー吸収も粘性成分により生じる。このことからゴムの応力緩和とエネルギー吸収には関連があると考えられる。

本研究では、免震支承や緩衝材に用いるゴムに着目し、応力緩和試験^{7.12)}を行った。応力緩和試験とは試験体に一定の変位を作用させ、発生する荷重の変化を測定するものである。測定された荷重をもとに、受圧面積から応力を計算することで、応力の時刻歴変化を求めることができる。測定結果から応力緩和量や応力緩和速度などを算出し、ゴムのエネルギー吸収性との関連について考察した。

7.7.2 試料・試験体

試料には天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)の三種類を選択した。硬度は補強材であるカーボンブラックの配合量のみで55, 65, 75に調節されたものを用いた。試験体はゴムの種類に硬度を添えて、NR65のように呼ぶこととする。上記の試料のほかにも、補強材を配合していない試料であるNR40とIIR27を試料に加えた。

試料の形状は直径6.0mm、厚さ0.5~0.8mmの円盤状である。この試料は非常に薄いもので、応力が高くなると圧盤同士が接触し、正確なデータが得られない可能性がある。このため上記の円盤状試料を3~5枚重ね、厚さを2mm以上としたものを試験体とした。

7.7.3 実験条件

試験機は島津製作所製オートグラフAGS-J 1kNを用いた。実験では圧盤が試験体に触れたところで変位と荷重をゼロに設定し、変位速度10.0mm/minで荷重が900Nとなるまで載荷した。その後、変位を一定としたまま1000秒間にわたり荷重を測定した。なお、変位と荷重のサンプリング間隔は0.05秒である。

7.7.4 実験結果

図7.50に応力緩和試験によって得られた応力緩和曲線を示す。また、実験結果から応力緩和速度を求めたものを図7.51に示す。応力緩和量と応力緩和速度の定義については考察の中で述べる。

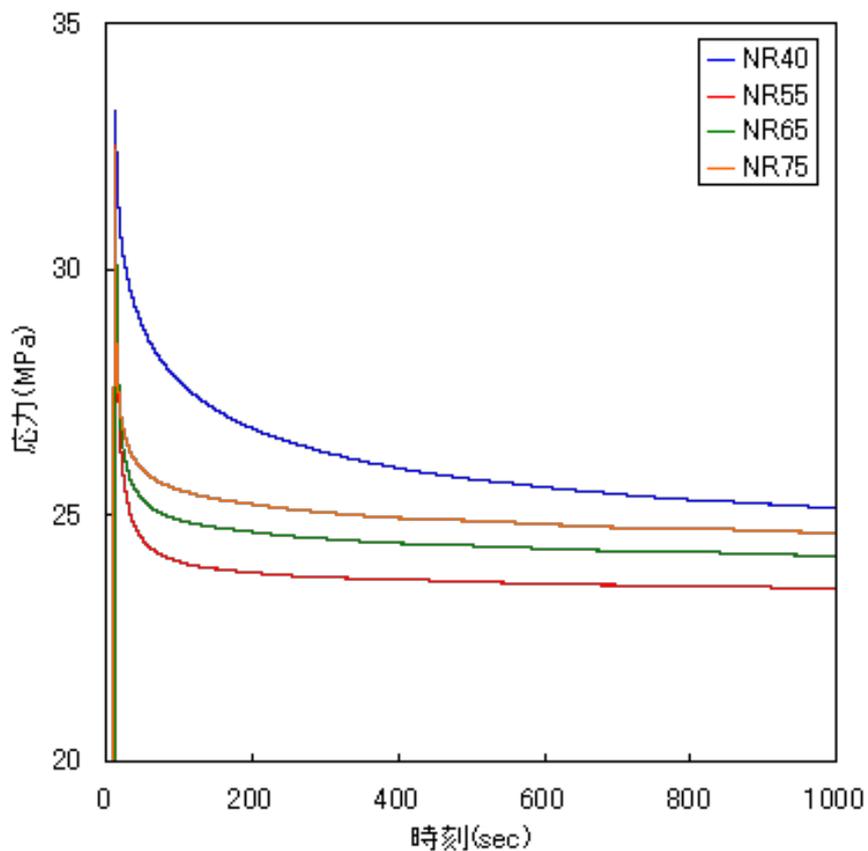


図 7.50 NR の応力緩和曲線

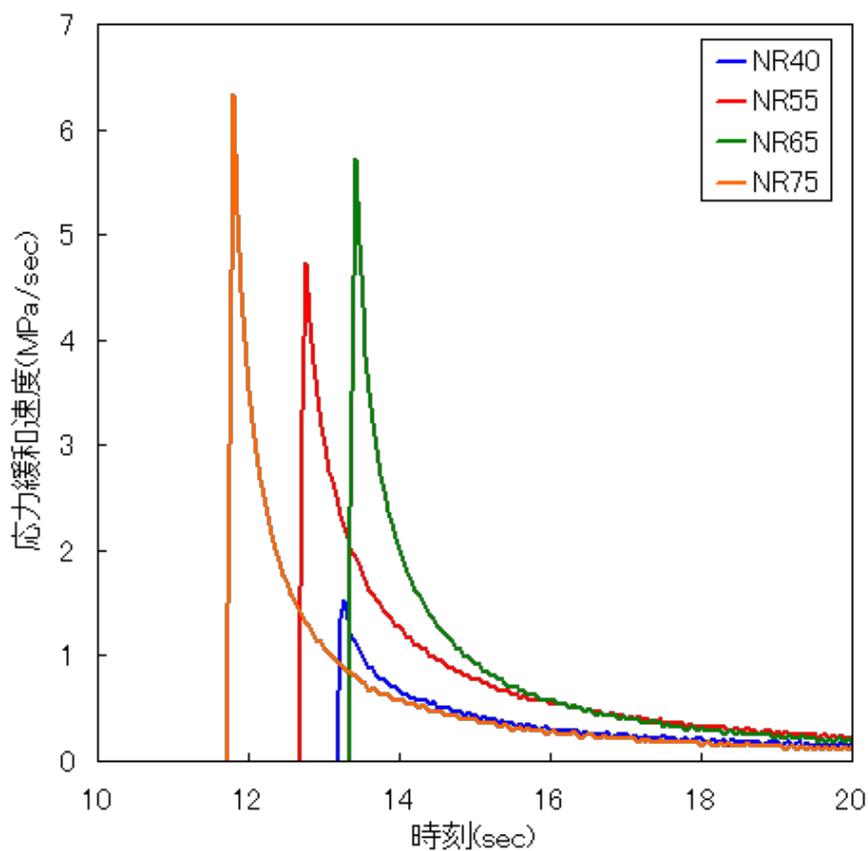


図 7.51 NR の応力緩和速度

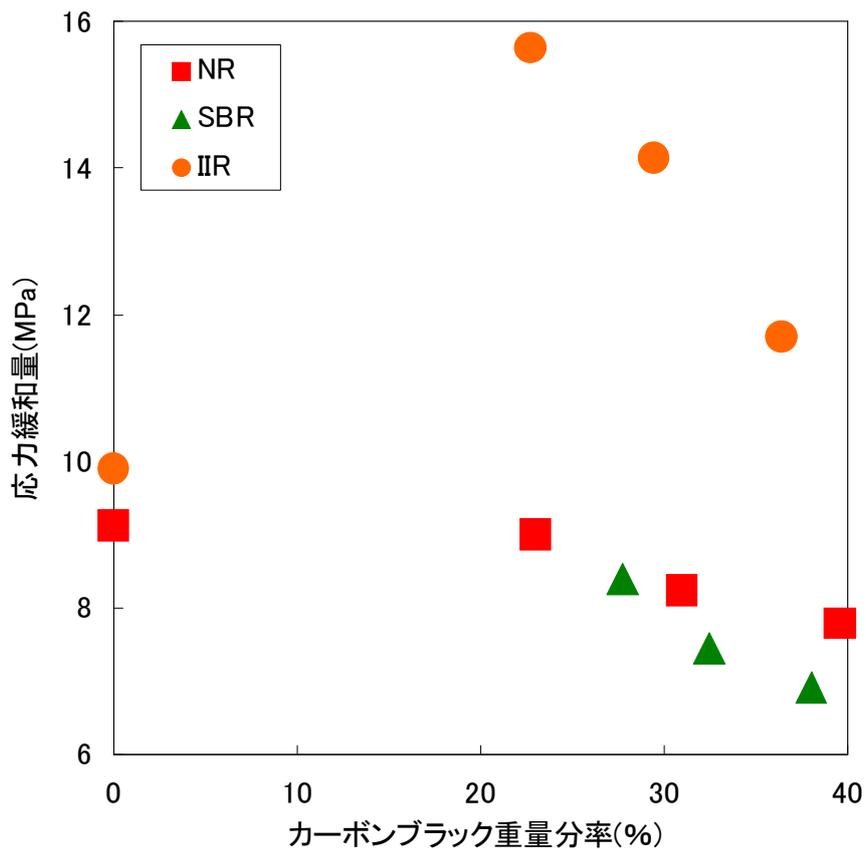


図 7.52 カーボンブラック配合量と応力緩和量の関係

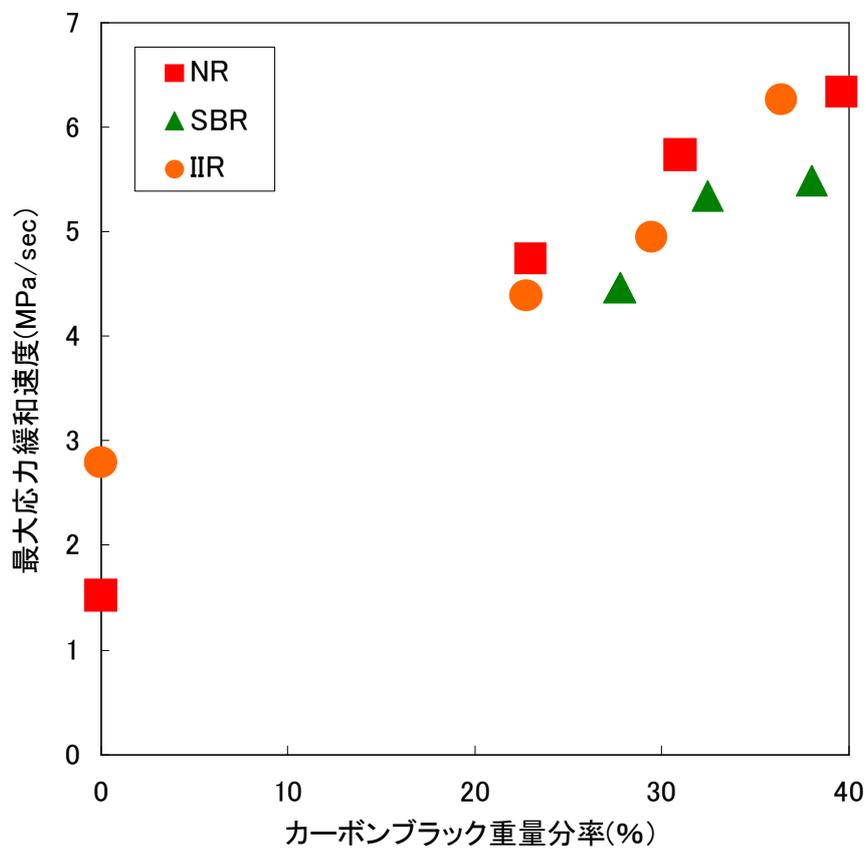


図 7.53 カーボンブラック配合量と最大応力緩和速度の関係

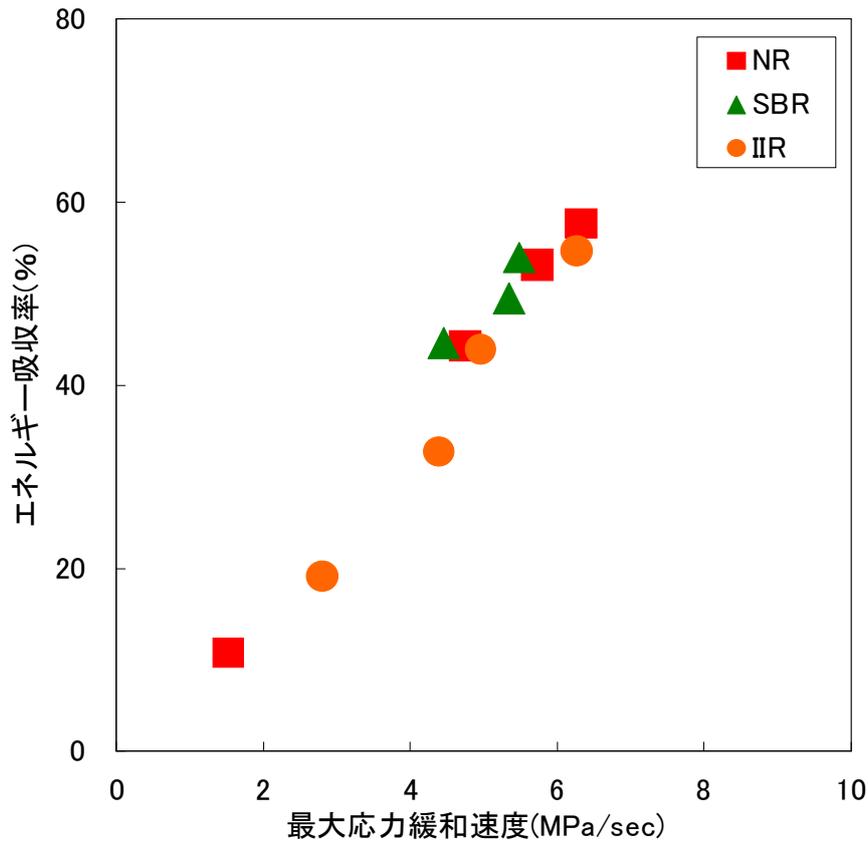


図 7.54 最大応力緩和速度とエネルギー吸収率の関係

7.7.5 考察

まず応力緩和量と応力緩和速度を次のように定義した。応力緩和量 $\Delta\sigma(t)$ は応力緩和が始まった瞬間からの応力の減少量なので、次式で定義される^{7.1)}。

$$\Delta\sigma(t) = \sigma(0) - \sigma(t) \quad \text{式 7.17}$$

ここで、 $\sigma(0)$ は応力緩和が始まった瞬間の応力、つまり時刻 $t=0$ における応力である。また、 $\sigma(t)$ は時刻 t における応力である。本実験では、実験時間が1000secなので、時刻 $t=1000\text{sec}$ における応力 $\sigma(1000)$ を差し引く。したがって応力緩和量は次式で表される。

$$\Delta\sigma(1000) = \sigma(0) - \sigma(1000) \quad \text{式 7.18}$$

応力緩和速度 v_R は微小時間あたりに緩和されて減少していく応力と定義した。したがって、応力緩和速度は式 7.19 で表される。

$$v_R = \frac{\sigma(t + \Delta t) - \sigma(t)}{\Delta t} \quad \text{式 7.19}$$

したがって、微小な時間間隔で離散的に測定されている実験値について、二点間の傾きを取っ

たものが v_R となる。また、最大応力緩和速度は変位を一定とし、応力緩和が始まった瞬間に表れる。

① 応力緩和量に関する考察

図 7.52 より、カーボンブラックの配合量が少ないゴムほど応力の緩和量が多いことが分かった。これから、ゴム支承や免震ゴムなど、長期間にわたって荷重が作用し続けるゴム製品について考えると、カーボンブラック配合量の少ないゴムではクリープ量が多くなり、カーボンブラック配合量の多いゴムではクリープ量が少なくなると考えられる。

また、粘弾性体内の応力は弾性成分と粘性成分から成り立っており、応力緩和により粘性成分からの寄与が少なくなっていくので、応力緩和量は粘性成分を表し、緩和しない応力は弾性成分を表しているといえる^{7.1)}。このことから応力緩和試験により弾性成分と粘性成分の割合を求めることができると考えられる。

② 応力緩和速度に関する考察

図 7.53 からカーボンブラックの配合量が増加すると最大応力緩和速度が速くなることが分かる。この傾向はカーボンブラックの配合量とエネルギー吸収率の関係と同様である。そこで、最大応力緩和速度と最大荷重 900N で圧縮試験を行った場合のエネルギー吸収率の関係を図 7.54 に示す。この図から両者の間には比例関係があることが分かる。しかも、ゴムの種類にはほとんど依存していない。このことから応力が作用してから短時間のうちに応力を緩和するゴムはエネルギー吸収性に優れていると考えられる。衝突のように瞬間的な応力が作用する場合のエネルギー吸収性は、最大応力緩和速度を用いて評価できると考えられる。

7.7.6 結論

本検討ではゴムに対して応力緩和試験を行い、応力緩和量や応力緩和速度を算出してエネルギー吸収性との関連について考察した。その結果を以下にまとめる。

- ①カーボンブラックの配合量が少ないゴムほど応力緩和量が多く、ゴム支承や免震ゴムのように長期間荷重の作用するゴムには適さない。
- ②カーボンブラックの配合量が増加すると最大応力緩和速度が速くなり、この傾向はカーボンブラックの配合量とエネルギー吸収性との関係と同様である。
- ③最大応力緩和速度が速いゴムほどエネルギー吸収性が高い。この関係はゴムの種類にほとんど依存しない。
- ④短時間での応力緩和速度(最大応力緩和速度)の速いゴムほど、衝突のような短時間の内にエネルギーを吸収することができる。逆にどんなに応力緩和量が多くとも、短時間での応力緩和速度が遅いゴムは衝突のエネルギー吸収には適さない。
- ⑤衝突のように瞬間的な応力が作用する場合のエネルギー吸収性は、短時間での応力緩和速度(最大応力緩和速度)を用いて評価できる。

7.8 引張試験

7.8.1 引張試験

引張試験によりゴムの引張荷重-変位関係，または引張応力-ひずみ関係を測定することができる。ゴムはこれらからは破断強度，破断ひずみ，引張初期弾性率など，ゴムを使用する際に不可欠な物性を知ることができる。ゴムは工業的には引張材として使用されることが多く，これらは重要な物性量である。また，破断強度や破断ひずみはゴムの劣化を評価する際に非常に重要な指標となる。

引張試験では試験体をチャックで挟むことにより固定し，チャック間距離を広げてゆくことで試験体を引っ張るタイプのもが多く，本研究で採用したのもこの方法である。荷重は試験機に取り付けられているロードセル，変位は試験体に描かれた標線の間隔を画像処理による変位測定システムを用いて測定するのが一般的である。

7.8.2 ゴムの破断強度と破断ひずみの定義

ゴムの破断強度(引張強度)と破断ひずみ(伸び率)は引張試験により測定され，ダンベル型試験片の場合，日本工業規格(Japan Industrial Standard: JIS)では「加硫ゴムの引張試験方法: JIS K6251」^{7.13)}により，それぞれ式 7.20，式 7.21 のように定義されている。

$$T_B = \frac{F_B}{A} \quad \text{式 7.20}$$

$$\varepsilon_B = \frac{L_B - L_0}{L_0} \times 100 \% \quad \text{式 7.21}$$

ここで， T_B は引張強度， F_B は破断時の引張力， A は試験体の断面積， ε_B は破断ひずみ， L_0 は試験前のチャック間隔， L_B は破断時のチャック間隔である。

7.8.3 引張における初期弾性率の定義

ゴムに引張試験を行った際の応力-ひずみ曲線において，原点と応力-ひずみ曲線が直線となる範囲のひずみの，二点間の値を用いて，その区間の傾きを初期弾性率と定義した。

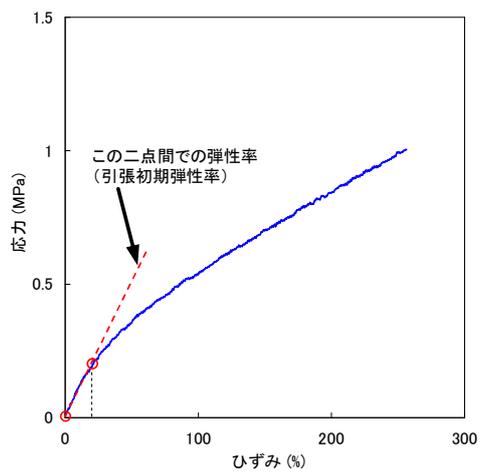


図 7.55 初期弾性率の定義

7.9 ゴムの配合による破断強度・破断ひずみの変化

7.9.1 目的

本検討では、配合の異なるゴムについて引張試験を行い、破断強度と破断ひずみを測定した。さらに、破断強度や破断ひずみと熱重量測定により測定したカーボンブラック配合量を比較した。このことから、カーボンブラックの配合量とゴムの力学物性の関連について考察する。

7.9.2 試料・試験体

試料にはクロロプレンゴム(CR)、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)の四種類を選択し、硬度はカーボンブラックの配合量のみで 55, 65, 75 度に調節したものを用意した。試験体はゴムの種類に硬度を添えて、CR65 のように呼ぶこととする。上記の試料のほかにカーボンブラックが配合されていない CR45, NR40, IIR27 も試料に加えた。試験体の形状とサイズは幅 5 mm, 厚さ 0.5 mm の短冊状とした。

7.9.3 実験条件

試験機は島津製作所製のオートグラフ AGS-J 1 kN を用いた。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。測定は変位速度 100mm/min で試験体が破断するまで行った。なお、測定前のチャック間隔は 20 mm, 荷重と変位のサンプリング間隔は 0.05 秒である。本実験では、変位は試験機に内蔵されている変位計により測定した。引張試験の様子を 図 7.56 に、チャックを 図 7.57 に、試験の様子を 図 7.58 に示す。

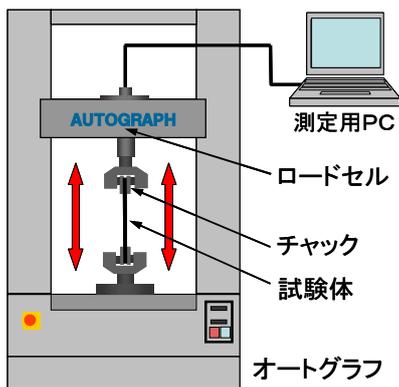


図 7.56 引張試験の装置

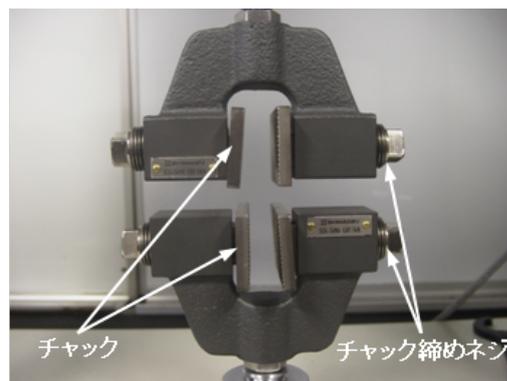


図 7.57 チャック



図 7.58 引張試験の様子

7.9.4 実験結果

NR について引張試験を行い，求めた応力-ひずみ関係を図 7.59 に示す。

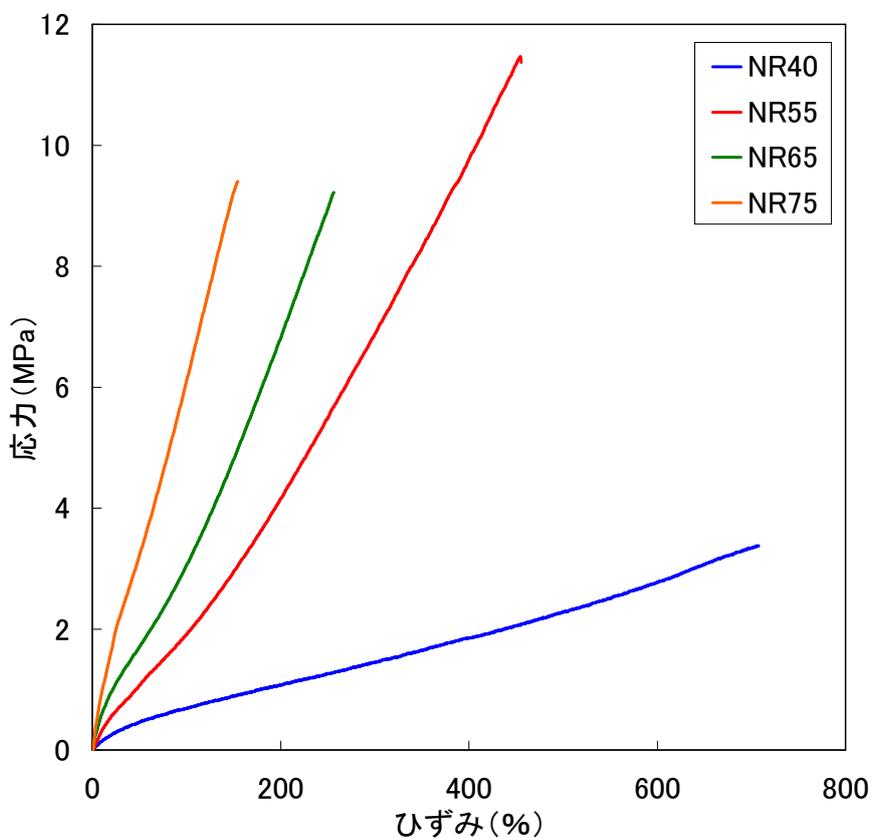


図 7.59 NR の応力-ひずみ関係

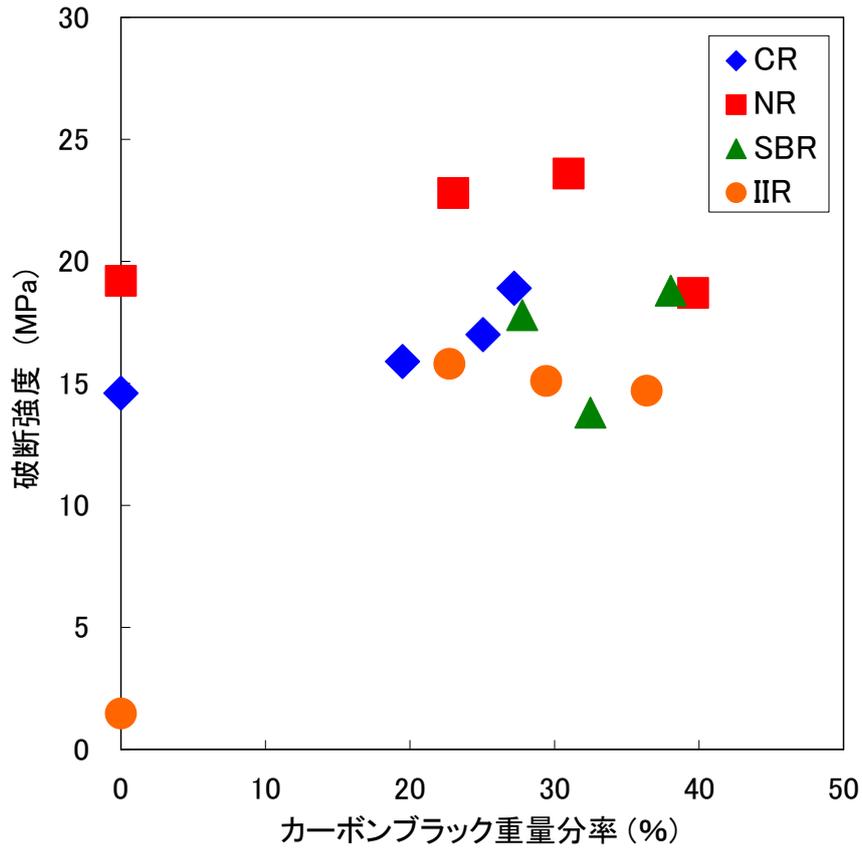


図 7.60 カーボンブラック配合量と破断強度の関係

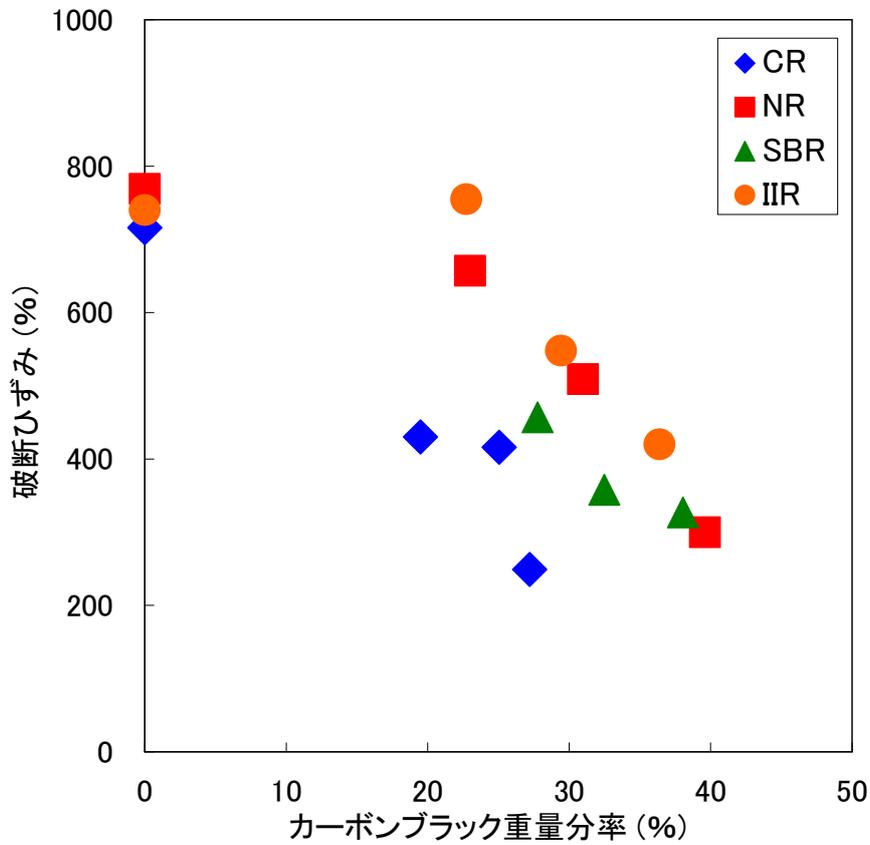


図 7.61 カーボンブラック配合量と破断ひずみの関係

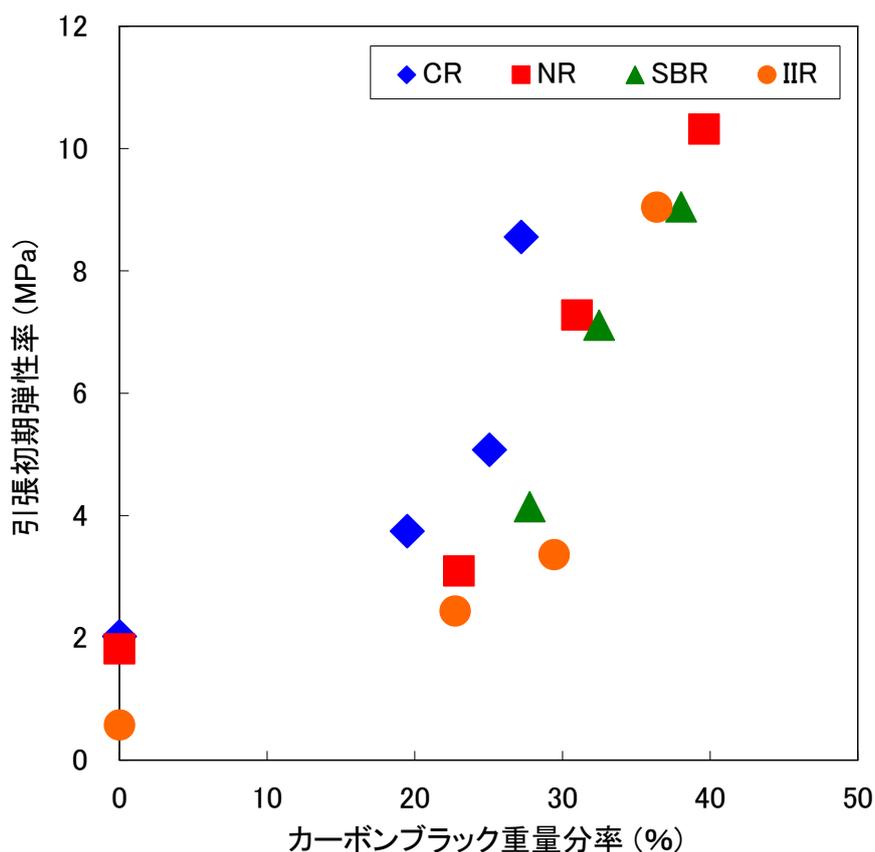


図 7.62 カーボンブラック配合量と引張初期弾性率の関係

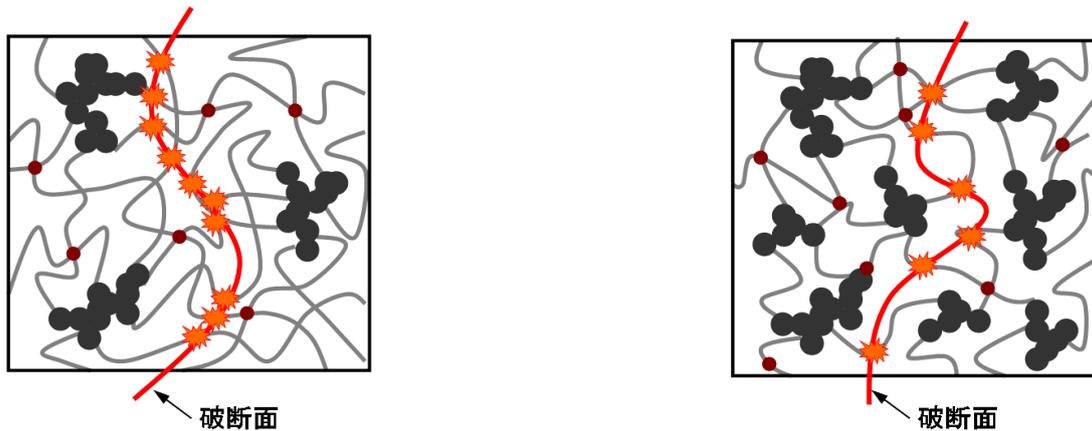
表 7.2 破断強度と破断ひずみのまとめ

試料名	種類	硬度	破断強度 (N/mm ²)	破断ひずみ (%)	カーボンブラック重量分率 (%)
CR45	CR	45	14.6	716	0.00
CR55		55	15.9	430	19.49
CR65		65	17.0	416	25.06
CR75		75	18.9	249	27.21
NR40	NR	40	19.2	769	0.00
NR55		55	22.8	657	23.00
NR65		65	23.6	509	30.98
NR75		75	18.7	300	39.60
SBR55	SBR	55	17.8	457	27.77
SBR65		65	13.8	358	32.48
SBR75		75	18.8	327	38.04
IIR27	IIR	27	1.47	740	0.00
IIR55		55	15.8	755	22.73
IIR65		65	15.1	548	29.43
IIR75		75	14.7	420	36.39

7.9.5 考察

①破断強度についての考察

図 7.60 にカーボンブラック配合量と破断強度の関係を示す. この図より破断強度はカーボンブラックを配合していない場合に比べ高くなることが分かる. 特に IIR ではカーボンブラックの影響が大きく, 8 倍以上高くなることが分かる. しかし, カーボンブラック配合量が増えるとは破断強度が上昇してゆくが, ある量以上になると逆に低下してゆく. さらにカーボンブラックの配合量が増加していくと, 逆に破断強度は低下していくことが分かる. これは図 7.63 に示すように, カーボンブラックが多くなりすぎると, カーボンブラックに結合する分子鎖が多くなり, 力を伝える分子鎖が少なくなるためであると考えられる. 以上のことから破断強度を高くするための最適なカーボンブラック配合量が存在すると考えられる. ゴムの種類に注目すると, 他の三種類に比べ NR の破断強度が高いことが分かる. これはゴムに関する様々な文献^{7.8, 7.9)}で述べられている内容と一致する.



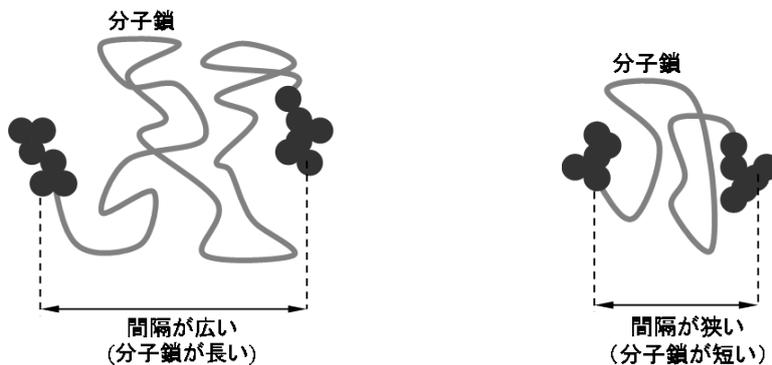
(A) カーボンブラックが少ない場合

(B) カーボンブラックが多い場合

図 7.63 カーボンブラック配合量による破断強度の変化

②破断ひずみについての考察

図 7.61 にカーボンブラック配合量と破断強度の関係を示す. この図よりカーボンブラックの配合量が多くなるに従って, 破断ひずみは低下していくことが分かる. この変化は図 7.64 のようにカーボンブラック配合量が多くなることで, カーボンブラック同士の間隔が狭まり, その間にある分子鎖の長さが短くなるためであると考えられる.



(A) 間隔が広い

(B) 間隔が狭い

図 7.64 カーボンブラック間隔の変化

③引張初期弾性率についての考察

図 7.62 にカーボンブラック配合量と引張初期弾性率の関係を示す. この図から, カーボンブラックの配合量が多くなるに従って, 引張初期弾性率は上昇していくことが分かる. この傾向

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

は圧縮初期弾性率の場合と同様である。これら初期弾性率の変化はカーボンブラック周辺のゴムの分子鎖が運動しにくくなることに起因すると考えられる。衝突力の低減には軟らかい材料が適しているため、カーボンブラック配合量の少ないゴムを使用することで、より一層衝突力を低減することができると考えられる。

7.9.6 結論

本研究では熱重量測定と引張試験を行い、ゴムのカーボンブラック配合量とゴムの破断強度・破断ひずみを比較した。その結果示されたことを以下にまとめる。

- ①カーボンブラックを配合すると破断強度はカーボンブラック配合前に比べて上昇するが、配合量が多くなりすぎると破断強度は低下していく。
- ②カーボンブラックの配合量が増加するとゴムの破断ひずみは低下する。
- ③カーボンブラックの配合量が増加すると引張初期弾性率は上昇する。この傾向は圧縮初期弾性率と同様で、これらの変化は補強効果によるものである。

7.10 ゴムの応力-ひずみ関係の定式化

7.10.1 目的

前述したようにゴムの応力-ひずみ関係は非線型挙動になる。このためゴム製品の設計やシミュレーションには応力-ひずみ関係が重要になると考えられる。このため本検討ではゴムの応力-ひずみ関係の定式化を試みた。

本検討では補強材を配合していない天然ゴムバンドについて、引張試験と圧縮試験を行い、引張と圧縮両方の荷重-変位曲線を測定した。さらに、測定された荷重-変位関係から公称応力-公称ひずみ関係を求め、ゴムの応力-ひずみ関係を記述する Neo-Hookean 式^{7.14)}、Mooney-Rivlin 式^{7.8)}、Treloar 式^{7.15)}を用いてフィッティングを試みた。これをもとに、各式の適用範囲や精度、式中のパラメータ等について検討し、ゴムの応力-ひずみ関係を定式化することを目的とした。

7.10.2 試料・試験体

試料には(株)共和製の市販されている天然ゴムバンドを用いた。補強材と増容材は配合されていないが、架橋剤などの詳しい配合は不明である。また、硬度についても未測定なので不明である。試験体の形状は図 7.65 と図 7.66 に示すような折径 100 mm、幅 15 mm、厚さ 1.1 mm のバンド状である。初期断面積は幅 15 mm×厚さ 1.1 mm×2 本=33 mm²として応力を計算した。また、圧縮試験には天然ゴムバンドを直径 6.0 mm の円盤状に打ち抜き、これを三枚重ねて圧縮試験の試験体とした。



図 7.65 試験体の形状とサイズ

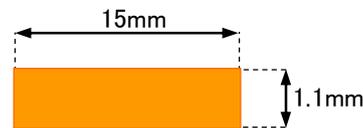


図 7.66 試験体の断面形状

7.10.3 実験条件

試験機は島津製作所製のオートグラフ AGS-J 1kN を用いた。試験条件は引張速度を 300 mm/min で一定とし実験は試験体の破断まで行った。試験体は図 7.67 のようにチャック本体を試験機に固定するためのピンにより取り付けた。これにより試験体のすべりや、チャックによる試験体の破断を防ぐことができる。

圧縮試験には同じ装置を用い、引張試験のときとひずみ速度が同じになるように計算した結果、変位速度は 1 mm/min とした。最大荷重は 900N とした。

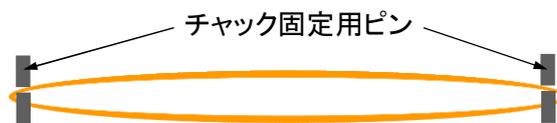


図 7.67 試験体の取り付け方法

7.10.4 実験結果

引張試験による応力-伸長率関係を図 7.68 に，圧縮試験による応力-ひずみ関係を図 7.69 に示す．なお，ここでは引張応力を正に，圧縮応力を負にとっている．

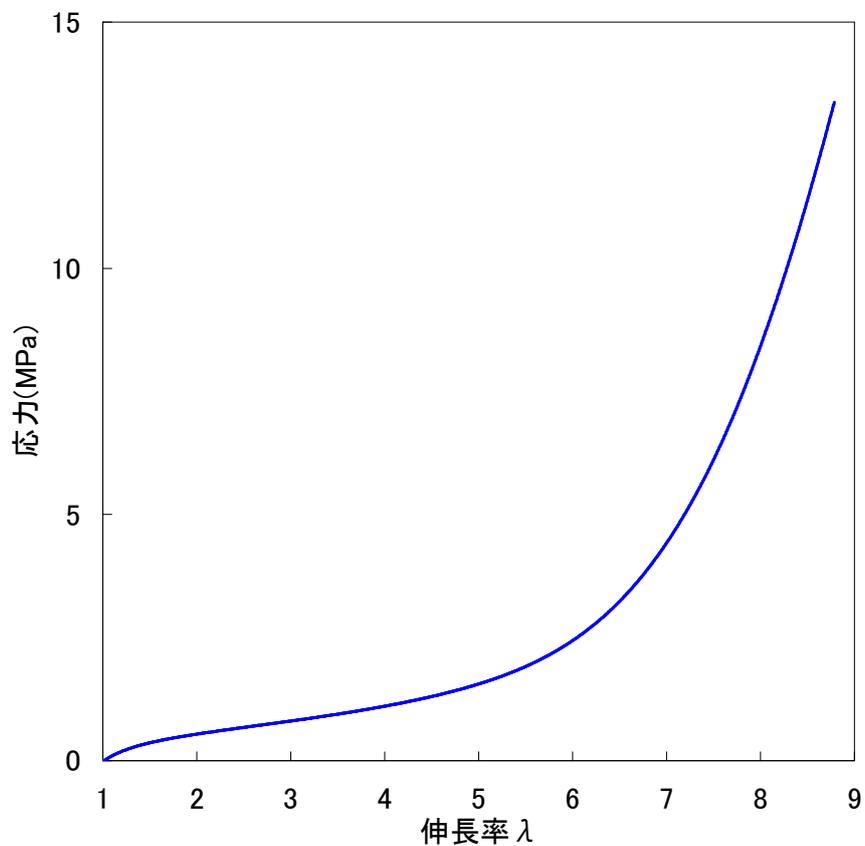


図 7.68 引張試験における応力-ひずみ関係

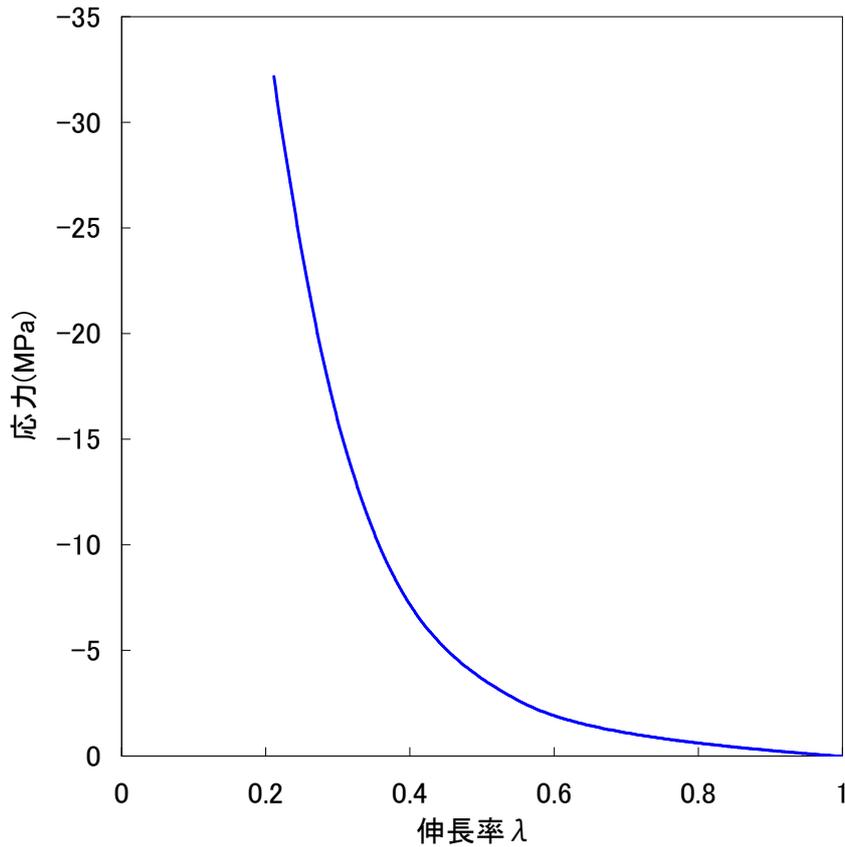


図 7.69 圧縮試験における応力-ひずみ関係

7.10.5 考察

①各式の紹介

ゴムの応力-ひずみ曲線を記述する代表的な式を以下に挙げる。まず，Neo-Hookean 式を式 7.22 に示す。

$$\sigma = G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{式 7.22}$$

ここで， σ は応力， G は剛性率(せん断弾性率)， λ は伸長率である。次に Mooney-Rivlin 式を式 7.23 に示す。

$$\sigma = 2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \quad \text{式 7.23}$$

ここで σ は応力， λ は伸長率， C_1 と C_2 は未定定数である。次に Treloar 式を式 7.24 に示す。

$$\sigma = \frac{G}{3\alpha} \left\{ L^{-1} \left(\alpha \lambda - \frac{3\alpha}{\lambda^2} \right) \right\} \quad \text{式 7.24}$$

ここで， σ は応力， α は未定定数， G は剛性率(せん断弾性率)， λ は伸長率， L^{-1} は逆 Langevin 関数(Inverse Langevin Function)^{7.16)}である。逆 Langevin 関数の展開式を式 7.25 に示す。

$$L^{-1}(x) = 3x + \frac{9}{5}x^3 + \frac{297}{175}x^5 + \frac{1539}{875}x^7 + \frac{126117}{67375}x^9 \quad \text{式 7.25}$$

②応力-ひずみ関係のフィット

Neo-Hookean 式については G をパラメータとしてフィットした. Mooney-Rivlin 式については C_1, C_2 をパラメータとしてフィットした. 全実験値についてフィットする他に, フィットに使用する実験値の範囲を引張では $\lambda=2\sim 8$, 圧縮では $\lambda=0.3\sim 0.9$ の間で変化させた. Treloar 式については逆 Langevin 関数の展開式の 5 項目までを用いた式によりフィットした. ここではこの式を Treloar5 式と呼ぶことにする. さらに, この式に三番目のパラメータ A を足し合わせた式によりフィットした. こちらの式は TreloarP3 式と呼ぶことにする. Treloar5 式を式 7.26 に, TreloarP3 式を式 7.27 に示す.

$$\sigma = \frac{G}{3\alpha} \left\{ L^{-1} \left(\alpha\lambda - \frac{3\alpha}{\lambda^2} \right) \right\} \quad \text{式 7.26}$$

$$\sigma = \frac{G}{3\alpha} \left\{ L^{-1} \left(\alpha\lambda - \frac{3\alpha}{\lambda^2} \right) \right\} + A \quad \text{式 7.27}$$

なお, ここで逆 Langevin 関数 L^{-1} は 5 項目までを使用するので式 7.28 となる.

$$L^{-1}(x) = 3x + \frac{9}{5}x^3 + \frac{297}{175}x^5 + \frac{1539}{875}x^7 + \frac{126117}{67375}x^9 \quad \text{式 7.28}$$

フィットの結果を図 7.70 から 図 7.75 に示す.

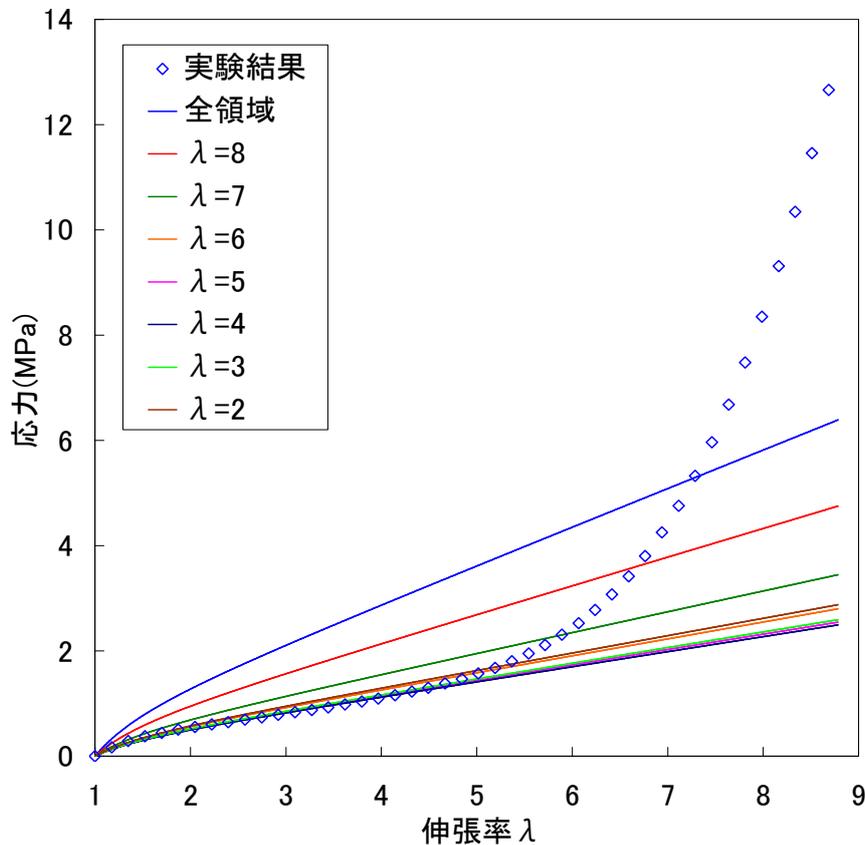


図 7.70 Neo-Hookean 式によるフィット結果(引張)

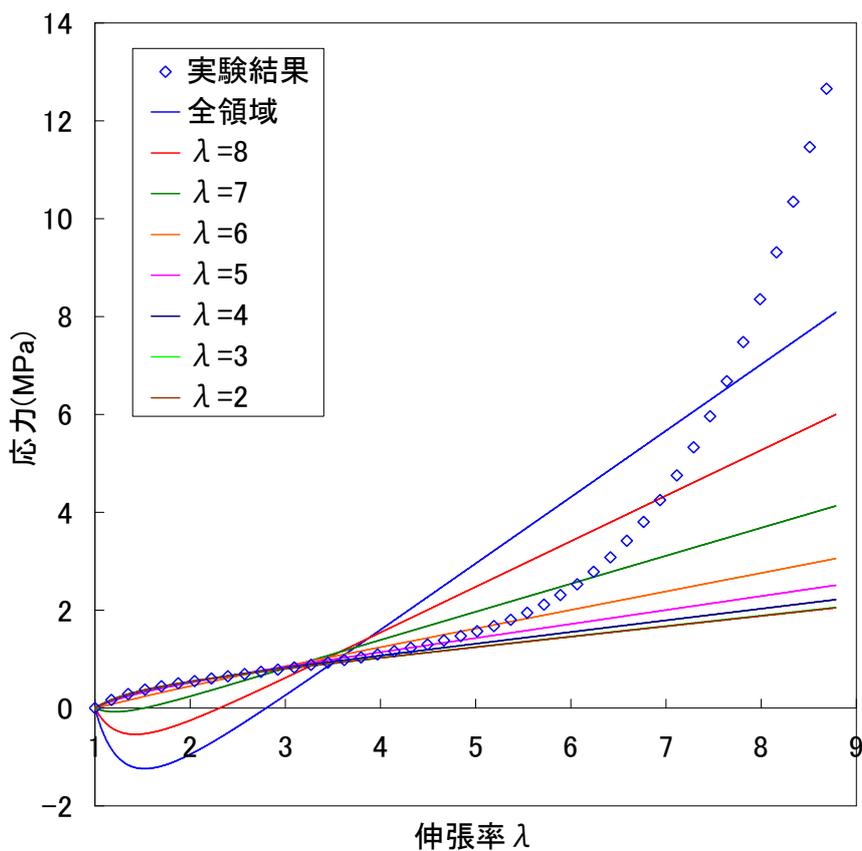


図 7.71 Mooney-Rivlin 式によるフィット結果(引張)

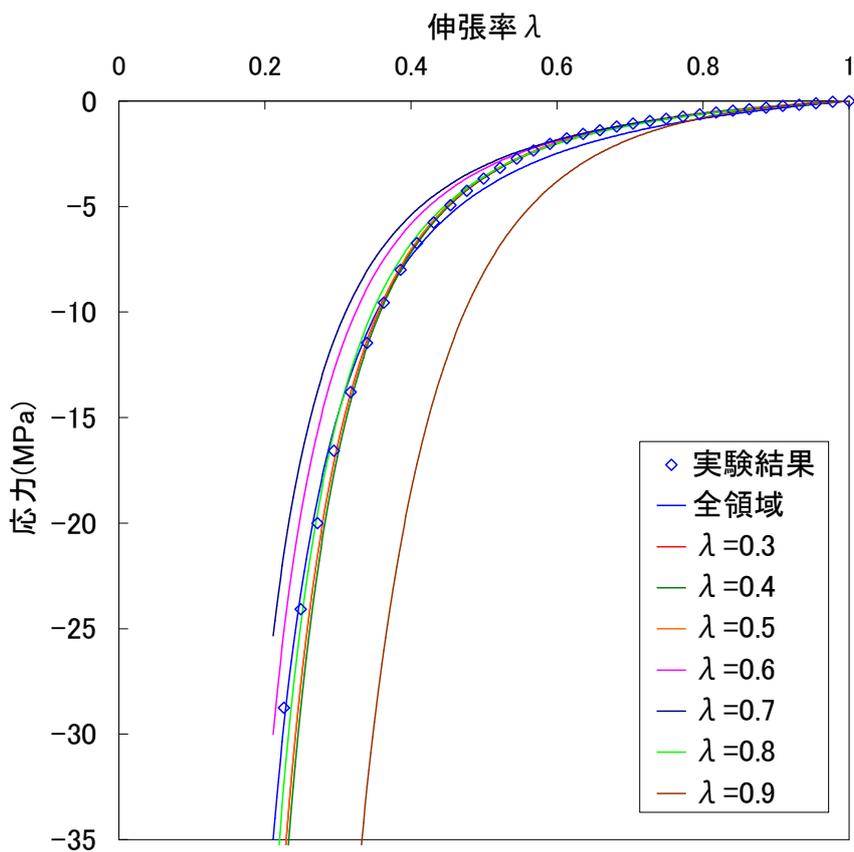


図 7.72 Neo-Hookean 式によるフィット結果 (圧縮)

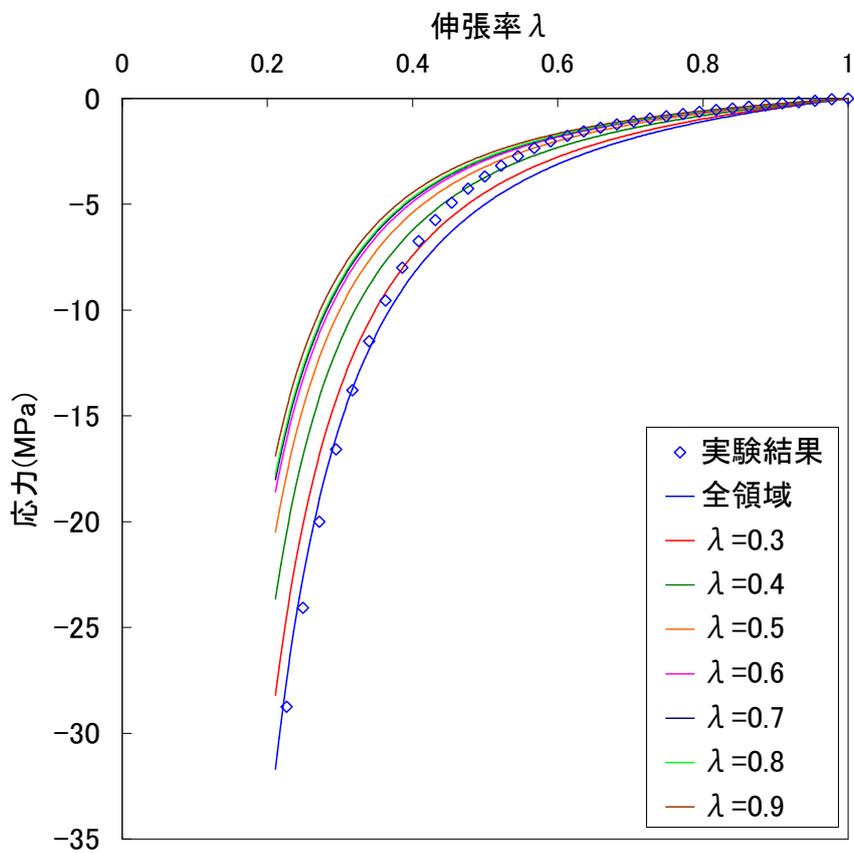


図 7.73 Mooney-Rivlin 式によるフィット結果 (圧縮)

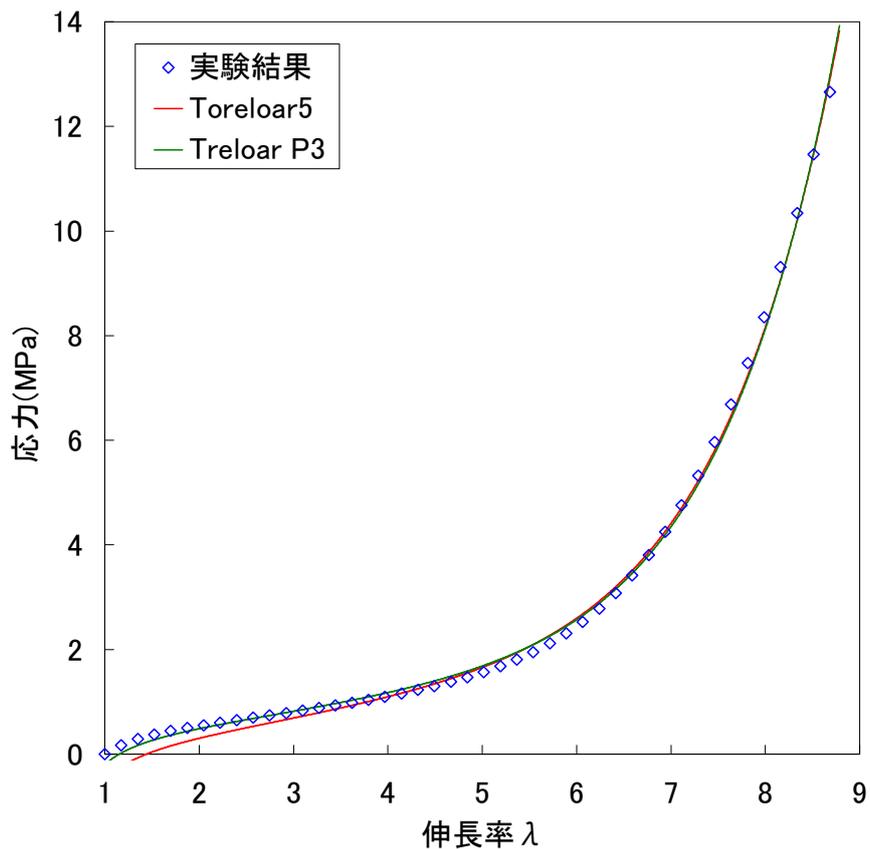


図 7.74 Treloar 式によるフィット結果(引張)

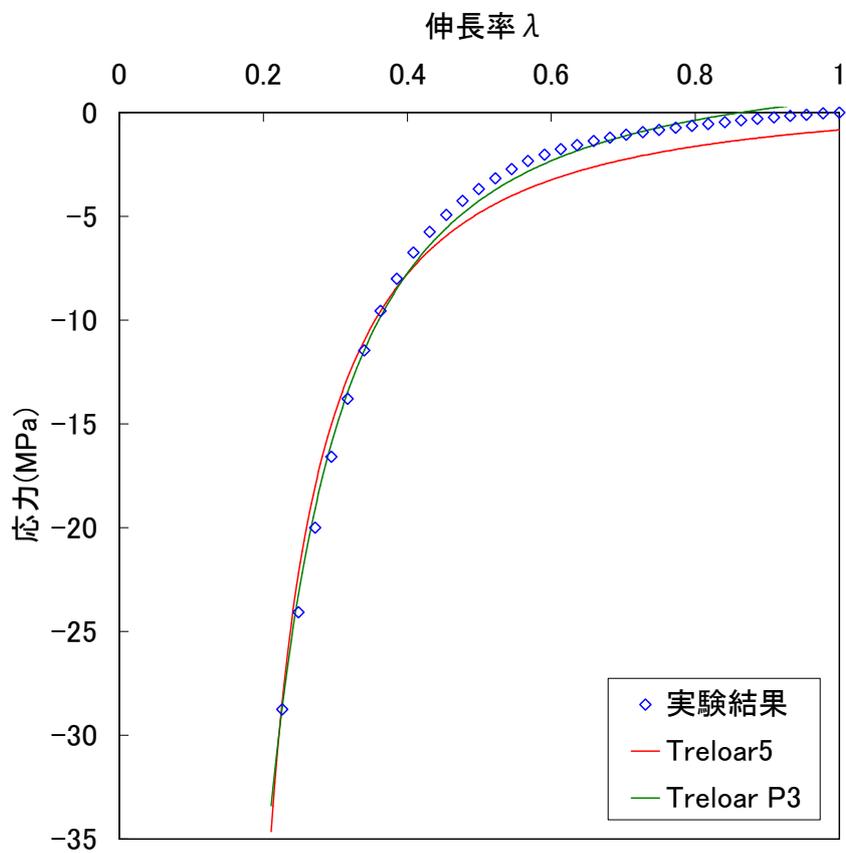


図 7.75 Treloar 式によるフィット結果(圧縮)

③Neo-Hookean 式に関する考察

図 7.68 より，引張の場合，伸長率 λ が 1~4 程度(ひずみ 0~300%)の領域までであれば Neo-Hookean 式は実験結果と良く一致することが分かった. フィットに用いる伸長率 λ の範囲を大きくしてゆくと，Neo-Hookean 式による理論曲線は上にずれるだけで，伸長率 λ が 6 以上の領域で生じる応力-伸長率曲線の立ち上がりを記述することはできなかった.

図 7.70 より，上記の傾向は圧縮の場合も同様であることが分かる. 圧縮では伸長率 λ が 0.6 程度(ひずみ 50%)までは記述が可能であるが，それ以上の伸長率では立ち上がりの傾向を記述することはできるが，正確さは低い. 以上のことから Neo-Hookean 式の適用範囲は，引張ではひずみ 300%程度まで，圧縮では 50%程度までであることが分かった.

なお，フィットにより求めたパラメータを表にまとめる.

表 7.3 引張における Neo-Hookean 式のパラメータ

		引張の場合							
フィットに使用した λ の領域	G	1~2	1~3	1~4	1~5	1~6	1~7	1~8	全領域
		0.328	0.296	0.284	0.290	0.319	0.393	0.542	0.728

表 7.4 引張における Neo-Hookean 式のパラメータ

		圧縮の場合							
フィットに使用した λ の領域	G	1~0.9	1~0.8	1~0.7	1~0.6	1~0.5	1~0.4	1~0.3	全領域
		0.960	0.799	0.810	0.836	0.922	1.064	1.269	1.426

④Mooney-Rivlin 式に関する考察

図 7.69 より，引張の場合，伸長率 λ が 1~4 程度(ひずみ 0~300%)の領域までであれば Mooney-Rivlin 式は実験結果と良く一致することが分かった. この式も Neo-Hookean 式と同様に伸長率 λ が 6 以上の領域で生じる応力-伸長率曲線の立ち上がりを記述することはできなかった. また，全ての実験結果にたいしてフィットを行おうとすると，全ての伸長率において全く実験結果と一致しないような曲線になってしまうことがわかった.

一方，圧縮でも伸長率 λ が 0.6 程度(ひずみ 50%)までは記述が可能であるが，それ以上の伸長率では立ち上がりの傾向を記述することはできるが，正確さは低い. この傾向も Neo-Hookean 式と同様である.

以上の理由から，Mooney-Rivlin 式を用いる場合は五章で述べた Mooney-Rivlin Plot^{7,8)}を行い，式の適用範囲を設定する必要がある. また式の適用範囲はゴムの種類や配合により異なるので注意が必要である. 補強材を配合していないゴムでは適用範囲が広いが，補強材や増容材などが多量に含まれるようになると，適用範囲は狭くなると考えられる.

なお，フィットにより求めたパラメータは以下のとおりである.

表 7.5 引張における Mooney-Rivlin 式のパラメータ

フィットに使用したλの領域	引張の場合							
	1~2	1~3	1~4	1~5	1~6	1~7	1~8	全領域
C_1	0.106	0.106	0.118	0.142	0.188	0.285	0.464	0.677
C_2	0.099	0.097	0.071	0.013	-0.120	-0.432	-1.072	-1.894

表 7.6 引張における Mooney-Rivlin 式のパラメータ

フィットに使用したλの領域	圧縮の場合							
	1~0.9	1~0.8	1~0.7	1~0.6	1~0.5	1~0.4	1~0.3	全領域
C_1	-0.538	0.24	0.342	0.3	0.154	0.133	0.173	0.453
C_2	0.848	0.135	0.0481	0.0789	0.179	0.193	0.173	0.0705

⑤ Treloar5 式および TreloarP3 式に関する考察

図 7.72 より、Treloar5 式では、前の二つの式に比べると逆で、伸長率 6 以上(ひずみ 500%以上)のひずみが大きい領域で実験結果と一致し、伸長率が小さい領域では実験結果との乖離が見られる。これは引張、圧縮(図 7.73)に共通の傾向である。伸長率が低い領域での一致を向上するために、パラメータをひとつ多く導入した TreloarP3 式によりフィットした結果を図 7.72 と図 7.73 に示す。これらの図より、TreloarP3 式は引張・圧縮両方の実験結果をほぼ全ての伸長率に対して記述できることが分かる。実験結果をどれだけ正確に記述するという観点からは、まだまだ改善の余地があり現在でも様々なモデルや式が提案されているが、工学的には Treloar 式で十分であると考えられる。特に土木分野ではゴムに大きな力が作用し、高ひずみ領域での挙動が重要になるので^{7,7)}、Treloar 式は土木分野に適していると考えられる。

また、逆 Langevin 関数の展開式において、使用する項数を減らすと伸長率が大きい領域における一致が悪くなり、Neo-Hookean 式や Mooney-Rivlin 式に似たフィット結果が得られた。なお、フィットにより求めたパラメータは以下のとおりである。

引張の場合

Treloar5 式	$G=0.238$	$\alpha=0.134$	
TreloarP3 式	$G=0.203$	$\alpha=0.138$	$A=0.227$

圧縮の場合

Treloar5 式	$G=0.418$	$\alpha=0.00794$	
TreloarP3 式	$G=0.509$	$\alpha=0.00296$	$A=1.614$

7.10.6 結論

本検討では、天然ゴムバンドについて引張試験を行い、求めた応力-ひずみ関係に対して、ゴムの応力-ひずみ関係を記述する三つの式によりフィットした。これによりゴムの応力-ひずみ関係の定式化を試みた。その結果示されたことを以下にまとめる。

- ① ゴムバンドの引張試験によりゴムの応力-ひずみ曲線を大変形まで測定できた。
- ② ひずみが 400%以下の領域では、ゴムの応力-ひずみ曲線は Neo-Hookean 式や Mooney-Rivlin 式により記述できる。
- ③ Neo-Hookean 式や Mooney-Rivlin 式ではひずみが 500%になると生じる応力ひずみ曲線の立ち上がりを説明することはできない。
- ④ Mooney-Rivlin 式を用いる際には、Mooney-Rivlin Plot を行って、式の適用範囲を決定する必要がある。また、そのようにして決定された適用範囲はひずみで数十から 200%程度で

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

ある。

- ⑤Treloar 式により引張・圧縮に関わらず広いひずみ領域でゴムの応力-ひずみ曲線を説明できる。
また、ゴムが硬化するような高ひずみ領域での記述に適している。

7.11 動的粘弾性測定(DMA)

7.11.1 動的粘弾性測定の原理

ゴムなどの高分子は弾性と粘性を併せ持つ粘弾性体である。高分子の粘弾性を測定する方法には大きく分けると静的な方法と動的な方法の二つがある。静的な方法には応力緩和試験、クリープ試験、引張試験などがある。一方、動的な方法には試料に周期的に変動するひずみや応力を作用させ、その応答から動的粘弾性を測定する方法がある。このような方法を動的粘弾性測定(Dynamic Mechanical Analysis : DMA)と呼び、動的粘弾性の温度依存性や周波数依存性を測定することができる。図 7.76 に現在一般的となっている動的粘弾性測定装置(Dynamic Mechanical Analyzer : DMA)^{7,6)}の構造を示す。図 7.76 に示した動的粘弾性測定装置は試料にせん断力を作用させるタイプである。DMA において試料に与えられる周期的な入力と応答の関係を図 7.77 に示す。ここでは、入力を周期的なひずみとしているため、応答は周期的なひずみとなる。

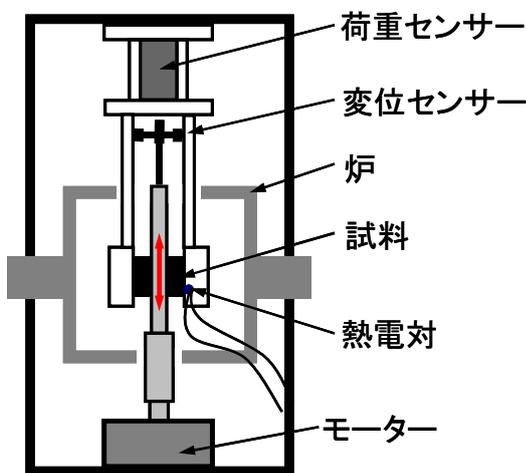


図 7.76 DMA の構造

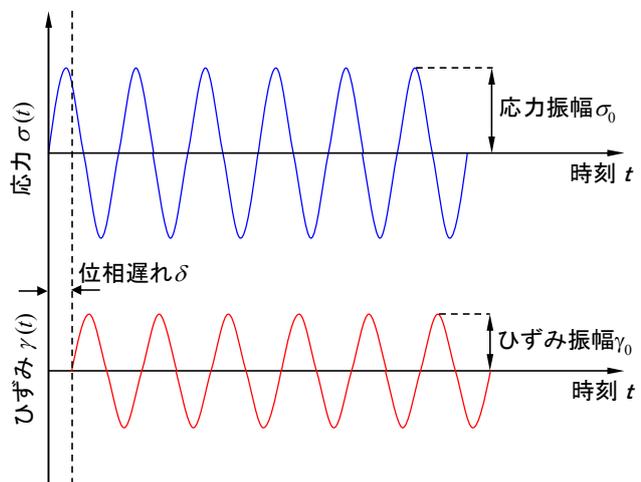


図 7.77 周期的に変動する応力とひずみ

図に示したような周期的に変動する応力とひずみは、本論文の第六章 ゴムの動的粘弾性で述べたように、式で表すと次の二つの式となる。

$$\text{ひずみ} \quad \gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \quad \text{式 6.20}$$

$$\text{応力} \quad \sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad \text{式 6.21}$$

ここで、 δ は応力とひずみの位相差である。そして、式 6.21 を三角関数の和の公を用いて書き直すと式 6.22 となる。

$$\sigma(t) = \sigma_0 (\cos \delta \cos \omega t - \sin \delta \sin \omega t) \quad \text{式 6.22}$$

この右辺の第一項はひずみと同位相の応力成分、第二項は 90° 位相の違った応力成分である。ここで、前節で述べた複素弾性率の概念を取り入れると、貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' は以下の式で表される。

$$E' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad \text{式 6. 23}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad \text{式 6. 24}$$

ゴムなど高分子材料の振動エネルギー吸収性を表す指標として正接損失 $\tan \delta$ がある。これは式 6. 25 に示すように E' と E'' の比で与えられる。本研究では振動のエネルギー吸収性の指標として $\tan \delta$ を用いた。

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{式 6. 25}$$

この式は、弾性率として引張の弾性率 E を用いているが、今回の実験では DMA をせん断モードと圧縮モードで行った。せん断モードの場合は引張の弾性率 E のかわりに、せん断弾性率(剛性率) G を用いる。また、圧縮モードの場合は引張の弾性率 E とは別に、圧縮の弾性率 M を用いる。したがって、せん断モードと圧縮モードの場合、 $\tan \delta$ は以下の式で与えられる。

$$\text{せん断モード} \quad \tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{式 7. 29}$$

$$\text{圧縮モード} \quad \tan \delta = \frac{M''}{M'} \quad \text{式 7. 30}$$

また、これら正接損失はロスファクター η とも呼ばれ、粘弾性体の等価減衰定数 $\xi^{(7.17)}$ の 2 倍となる。よって次式の関係がある。

$$\tan \delta = \eta = 2\xi \quad \text{式 7. 31}$$

7.12 動的粘弾性の周波数依存性に関する検討

7.12.1 目的

ゴムには弾性と粘性を併せ持つ粘弾性という性質がある。弾性と粘性のうち粘性は刺激の速度に依存するため、ゴムが発揮する性能は外力の周波数より変化する。このため、本研究では、緩衝材や防振に使用される四種類のゴムに着目し、外力の周波数による振動エネルギー吸収性の変化を DMA により評価した。これにより入力周波数によるゴムの振動エネルギー吸収性の変化を検証することを目的とした。

7.12.2 試料・試験体

試料はクロロプレンゴム(CR)、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)の四種類とし、補強材により、硬度を 65 度に調節したものをを用いた。試料は図 7.78 に示すような直径 5 mm、厚さ 2.4 mm の円盤型とした。

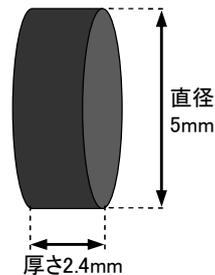


図 7.78 試験体の形状とサイズ

7.12.3 実験条件

DMA には図 7.79、図 7.80 に示す METTLER TOLEDO 社製 DMA861^o を使用し、変形モードはせん断で行った。このため $\tan\delta$ の評価には複素せん断弾性率(G' , G'')を用いた。試験体は図 7.81 に示すクランプと呼ばれる金属製の治具に試料を二つ挟み、図 7.82 に示すように DMA のクランプ装着部に固定して実験を行った^{7.18)}。また、測定中の試料温度を熱電対により測定しているが、温度は外部から制御していない。入力する応力の周波数は 0.1~100Hz の範囲で行った。



図 7.79 METTLER TOLEDO 社製 DMA861°

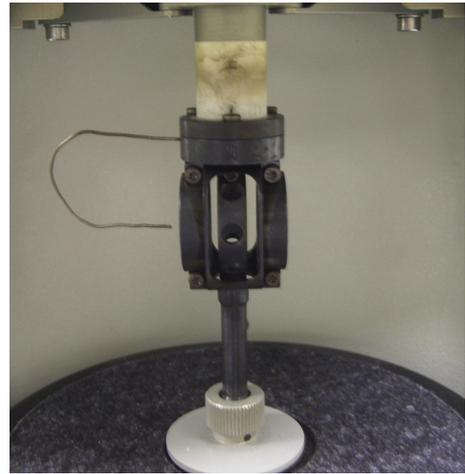


図 7.80 DMA861° のセンサー部分

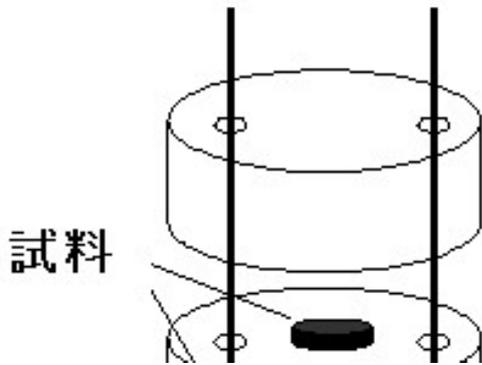


図 7.81 クランプと試験体の設置^{7.1)}

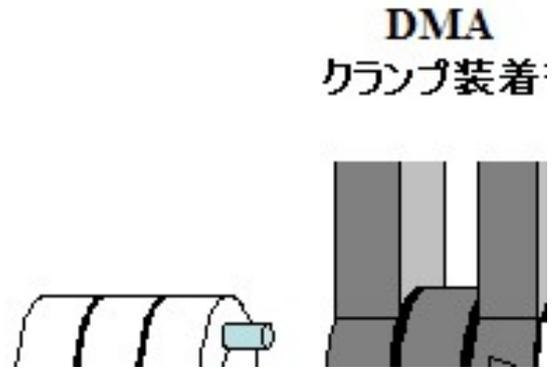


図 7.82 DMA の作動状況^{7.18)}

物体がせん断力を受けて図 7.83 のように変形する場合、せん断応力 σ_s とせん断ひずみ ε_s の関係は、せん断弾性率 G を用いて次式で表される^{7.19)}。

$$\sigma_s = G\varepsilon_s \quad \text{式 7.32}$$

この式はせん断力 F_s 、断面積 A 、変形量 Δx 、試験体の厚さ B を用いれば次式となる。

$$\frac{F_s}{A} = G \frac{\Delta x}{B} \quad \text{式 7.33}$$

この式を G について整理すると、式となる。

$$G = \frac{F_s}{\Delta x} g \quad \text{ここで} \quad g = \frac{B}{A} \quad \text{式 7.34}$$

上式に登場する g は試験体の寸法から求められるものであり、実験ではあらかじめマイクロメータを用いて測定しておく。 F_s や Δx はどちらかが入力するときもう一方は応答として測定される。つまり入力が F_s のとき応答は Δx であり、入力が Δx のとき応答は F_s となる。

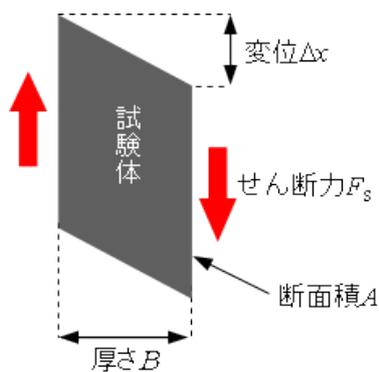


図 7.83 せん断力による試験体の変形

7.12.4 実験結果

G' の周波数依存性を図 7.84 に、 G'' の周波数依存性を図 7.85 に、 $\tan\delta$ の周波数依存性を図 7.86 に示す。

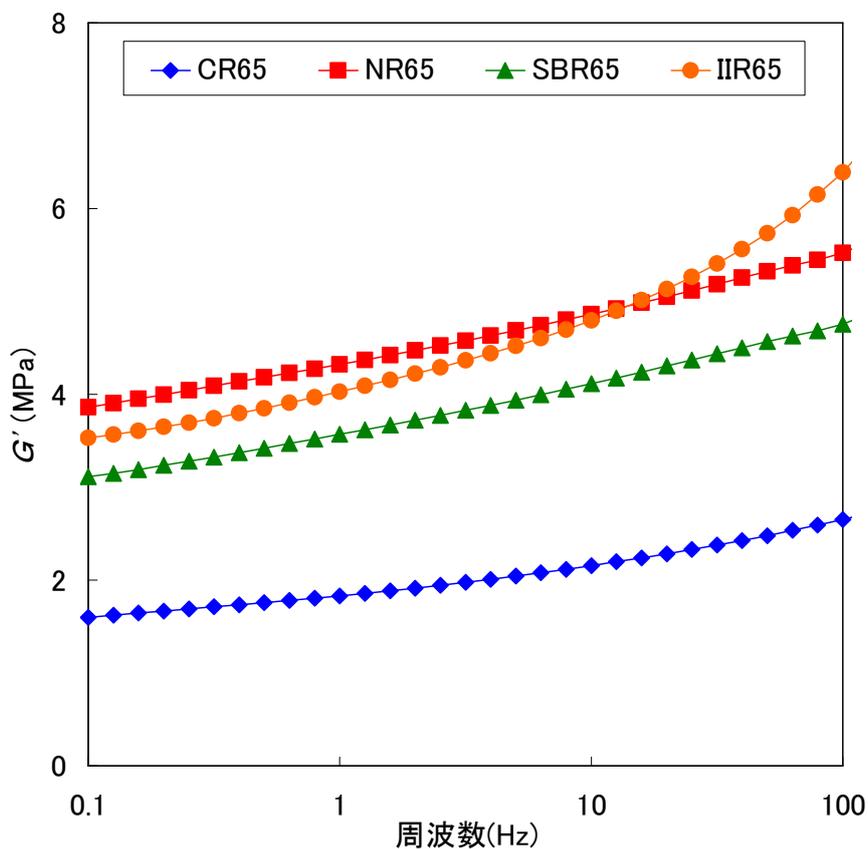


図 7.84 G' の周波数依存性

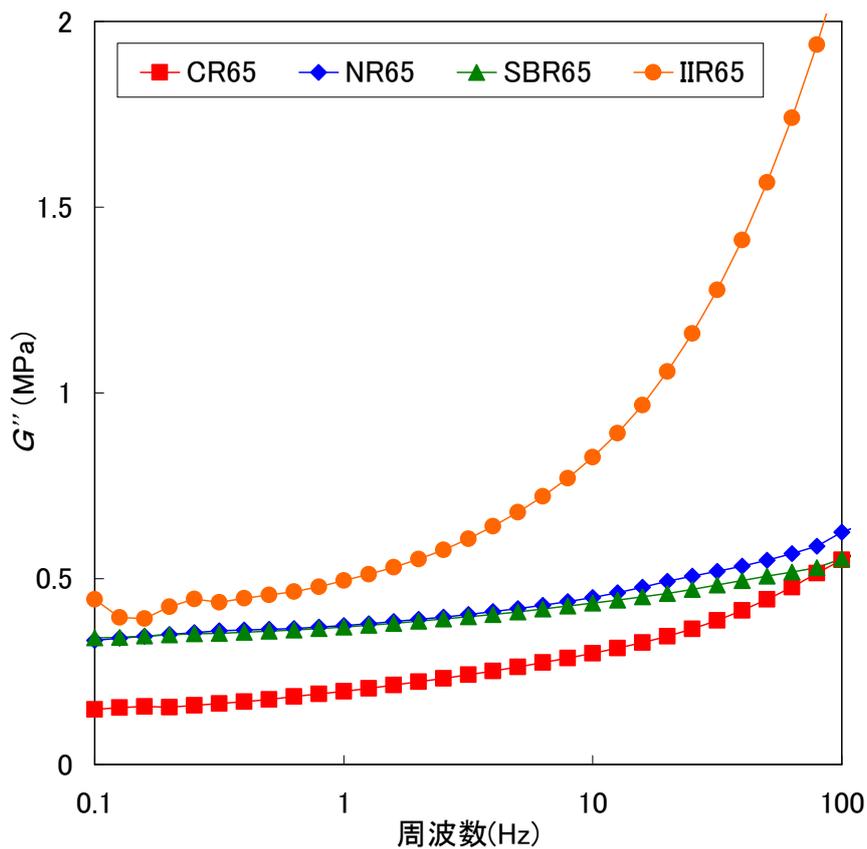


図 7.85 G'' の周波数依存性

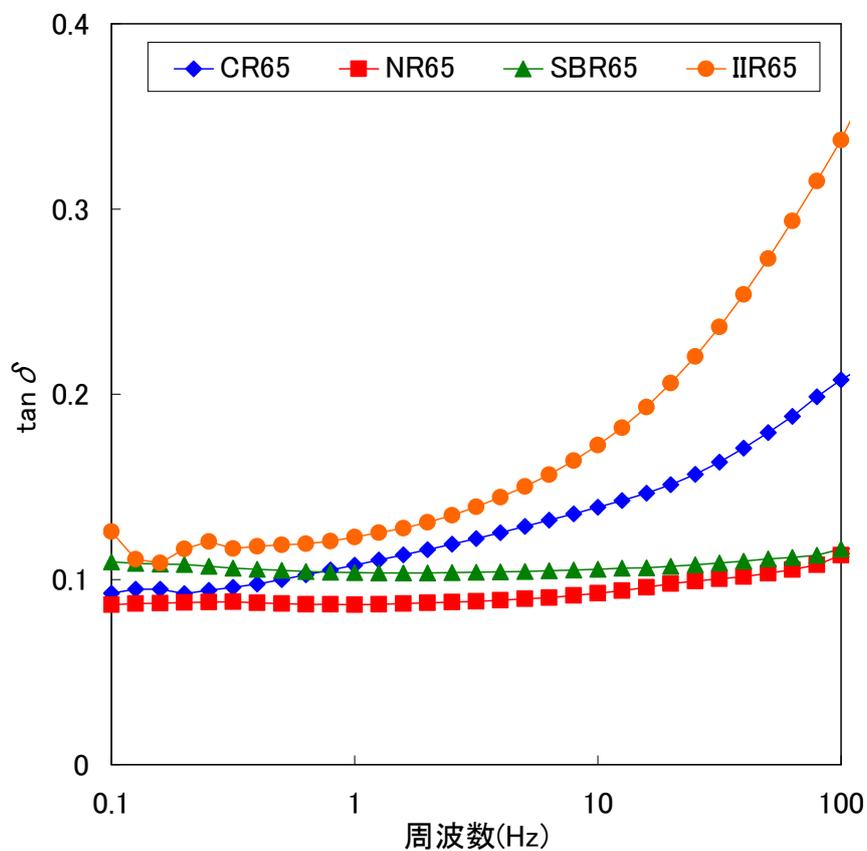


図 7.86 $\tan \delta$ の周波数依存性

7.12.5 考察

図 7.86 より IIR や CR では入力周波数が上昇するにつれて振動エネルギー吸収性は大きく増大し、NR や SBR では振動エネルギー吸収性の増大はわずかである。このように振動エネルギー吸収性の周波数依存性はゴムの種類により異なる。特に IIR は 10~100Hz 付近でのエネルギー吸収性が高いため防振や防音に適していることが分かる。一方、地震の周波数^{7.20)}に近い 1~10Hz の領域では、IIR, CR, SBR, NR の順にエネルギー吸収性が高いことが分かる。また、図 7.84 と図 7.85 を比較すると、 G' に比べ G'' は入力周波数に強く影響を受けていることが分かる。このように、周波数依存性を明らかにすることで、用途によるゴムの使い分けが可能になると考えられる。

7.12.6 結論

本検討では動的粘弾性測定(DMA)を行い、ゴムの動的粘弾性の周波数依存性を測定した。その結果を以下にまとめる。

- ①ゴムの振動エネルギー吸収性は外力の周波数により変化する。
- ②振動エネルギー吸収性の周波数依存性はゴムの種類により異なる。
- ③周波数の上昇に伴い振動エネルギー吸収性は上昇するが、この傾向は NR や SBR に比べ、IIR と CR において顕著である。
- ④IIR は 100Hz 以上の高周波数領域での振動エネルギー吸収性に優れている。
- ⑤地震の周波数に近い 1~10Hz の周波数領域では、IIR, CR, SBR, NR の順に振動エネルギー吸収性が高い。

7.13 動的粘弾性の温度依存性に関する検討

7.13.1 目的

ゴム弾性は分子鎖のミクロブラウン運動に起因するため、温度により性能が変化する^{7.11)}。このため、本研究では、緩衝材や防振に使用される四種類のゴムに着目し、温度による振動エネルギー吸収性の変化を動的粘弾性測定(DMA)により評価した。

7.13.2 試料・試験体

試料にはクロロプレンゴム(CR)とスチレンブタジエンゴム(SBR)を選択し、補強材により硬度を65度に調節した試料を用いた。試験体の形状は図7.87に示すような厚さ2.4mm、直径5.0mmの円盤状とした。

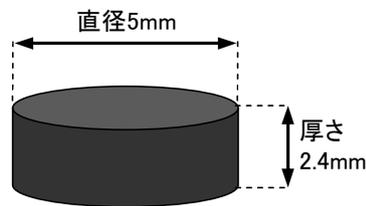


図 7.87 試験体の形状とサイズ

7.13.3 実験条件

DMAには図7.79に示すMETTLER TOLEDO社製DMA861^oを使用し、変形モードは圧縮で行った。このため $\tan\delta$ の評価には複素圧縮弾性率(M' , M'')を用いた。温度の範囲は、CRについては $-60\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、SBRについては $-80\sim 20^{\circ}\text{C}$ とした。入力する応力の周波数は1Hzである。

7.13.4 実験結果

図7.88にCRの動的粘弾性の温度依存性を、図7.89にSBRの動的粘弾性の温度依存性を示す。

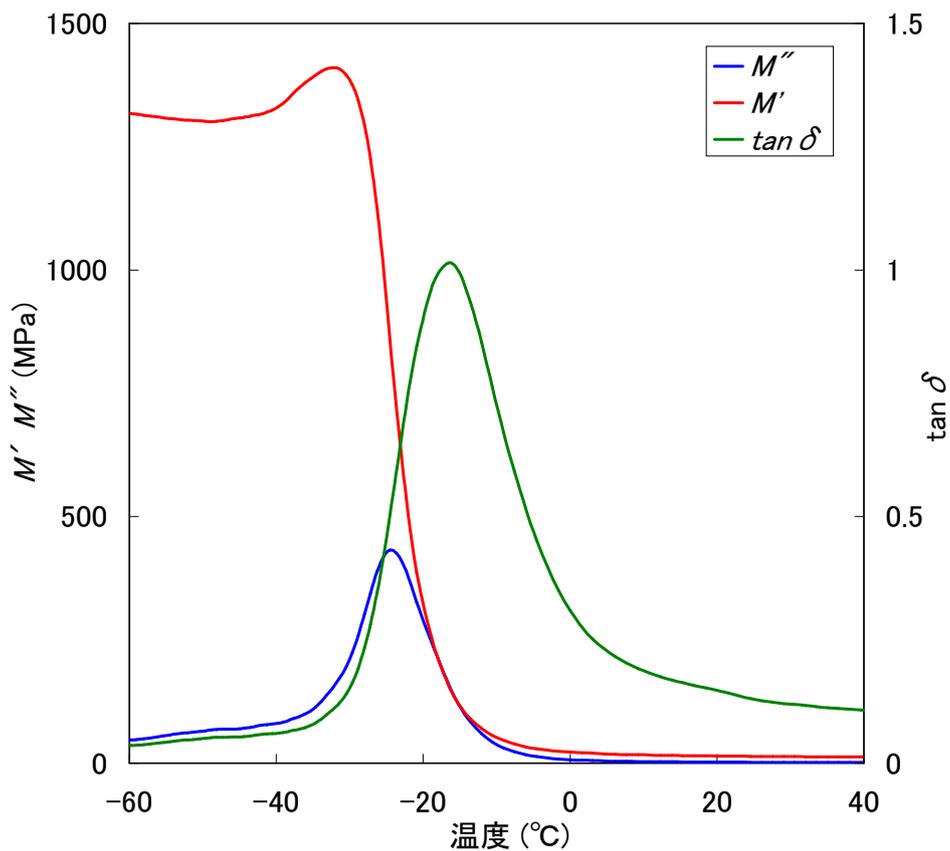


図 7.88 複素弾性率と正接損失の温度依存性 (CR)

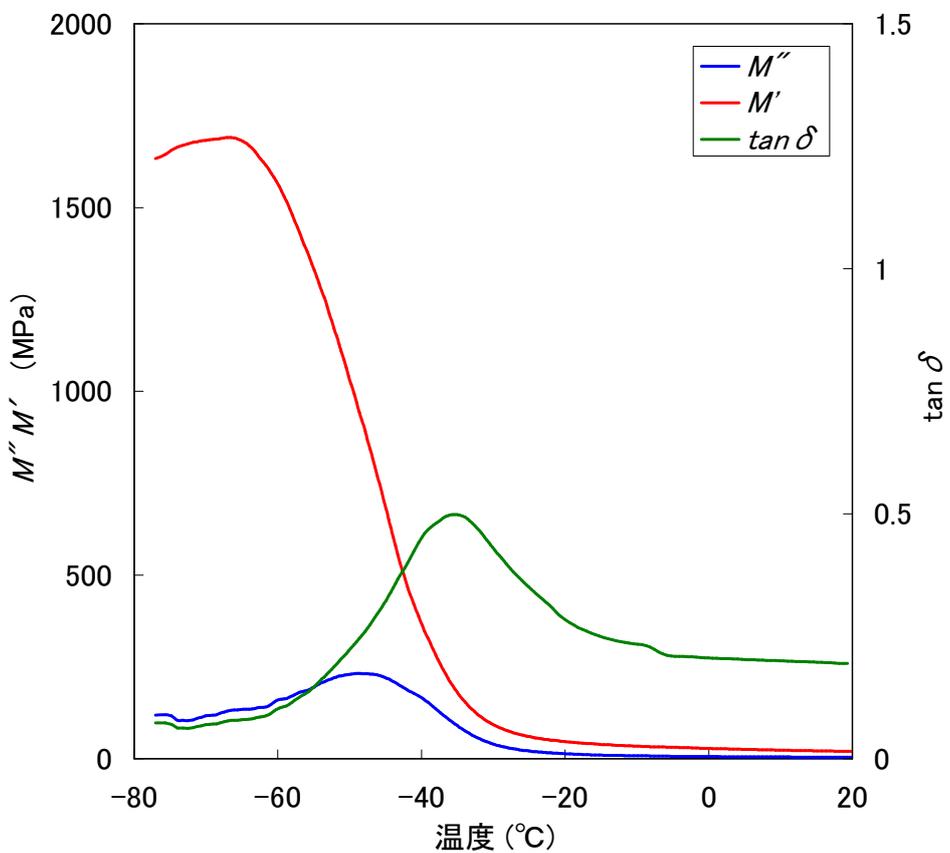


図 7.89 複素弾性率と正接損失の温度依存性 (SBR)

7.13.5 考察

図 7.88 に示すとおり，CR の M' は -30°C 付近で急激に変化する．この温度がガラス転移温度 T_g であり，軟らかさを維持するためには， T_g よりも高い温度での使用が望ましい．一方 SBR の T_g は -50°C 付近である．文献によれば NR，SBR，IIR の T_g は CR の T_g に比べて低い温度に存在する．このことから CR は低温時の使用に不向きであることが分かる．

T_g 付近では $\tan\delta$ がピークとなるため振動エネルギー吸収の観点からすれば， T_g 付近での使用が望ましい．しかしながら，温度がわずかに低温にずれるだけで，ガラス状態^{7.11)}となり脆性的に破壊してしまう．さらに $\tan\delta$ のピークが高くて狭い場合，温度によりゴムの振動エネルギー吸収性が劇的に変化し，安定した性能が発揮できない．これらのことを踏まえると， $\tan\delta$ のピークは広く，様々な温度で安定した性能が発揮できることが望ましい．

また，動的粘弾性の周波数依存性(図 7.84)と温度依存性(図 7.88 や図 7.89)を比較すると， G' や M' は周波数に比べ，温度により急激に変化するため，ゴムの粘弾性にとって温度は重要な要因であるといえる．

7.13.6 結論

本研究では動的粘弾性測定を行い，ゴムの動的粘弾性の温度依存性を測定した．その結果示されたことを以下にまとめる．

- ①ゴムの軟らかさを維持するためには， T_g よりも高い温度での使用が望ましい．
- ②様々な温度で安定した振動エネルギー吸収性を発揮させるためには， T_g における $\tan\delta$ のピークを広くした方が良い．
- ③ゴムの動的粘弾性は周波数に比べ温度により急激に変化する．

7.14 配合による動的粘弾性の変化に関する検討

7.14.1 目的

ゴムの静的粘弾性は配合により大きく変化することは、圧縮試験や引張試験から明らかとなった。このことから配合は動的粘弾性にも何らかの影響を与えると予想される。

本研究では配合による動的粘弾性の変化について検討するために、配合の異なるゴムについて動的粘弾性測定を行った。これをもとに、配合が動的粘弾性に与える影響について分子鎖の運動性や内部摩擦を考慮して考察した。

7.14.2 試料・試験体

試料はクロロプレンゴム(CR)とし、カーボンブラックにより硬度を 55, 65, 75 度に調節したものをを用いた。試験体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。上記の試料のほかにカーボンブラックの配合されていないゴムである CR45 も試料に加えた。これら試料に含まれるカーボンブラックの量を表 7.7 にまとめる。試験体の形状は、図 7.90 に示すような直径 5mm, 厚さ 0.7mm 円盤型とした。

表 7.7 カーボンブラック配合量

試料名	種類	硬度	破断強度 (N/mm ²)	破断ひずみ (%)	カーボンブラック重量分率 (%)
CR45	CR	45	14.6	716	0.00
CR55		55	15.9	430	19.49
CR65		65	17.0	416	25.06
CR75		75	18.9	249	27.21

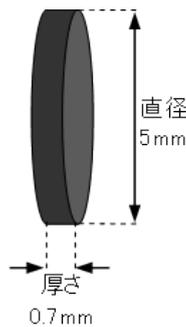


図 7.90 試験体の形状とサイズ

7.14.3 実験条件

DMA には METTLER TOLEDO 社製 DMA861^o を使用し、変形モードはせん断で行った。このため $\tan\delta$ の評価には複素せん断弾性率(G' , G'')を用いた。入力する応力の周波数は 0.1~100Hz の範囲で行った。

7.14.4 実験結果

図 7.91 に G' の周波数依存性を, 図 7.92 に G'' の周波数依存性を, 図 7.93 に $\tan\delta$ の周波数依存性を示す.

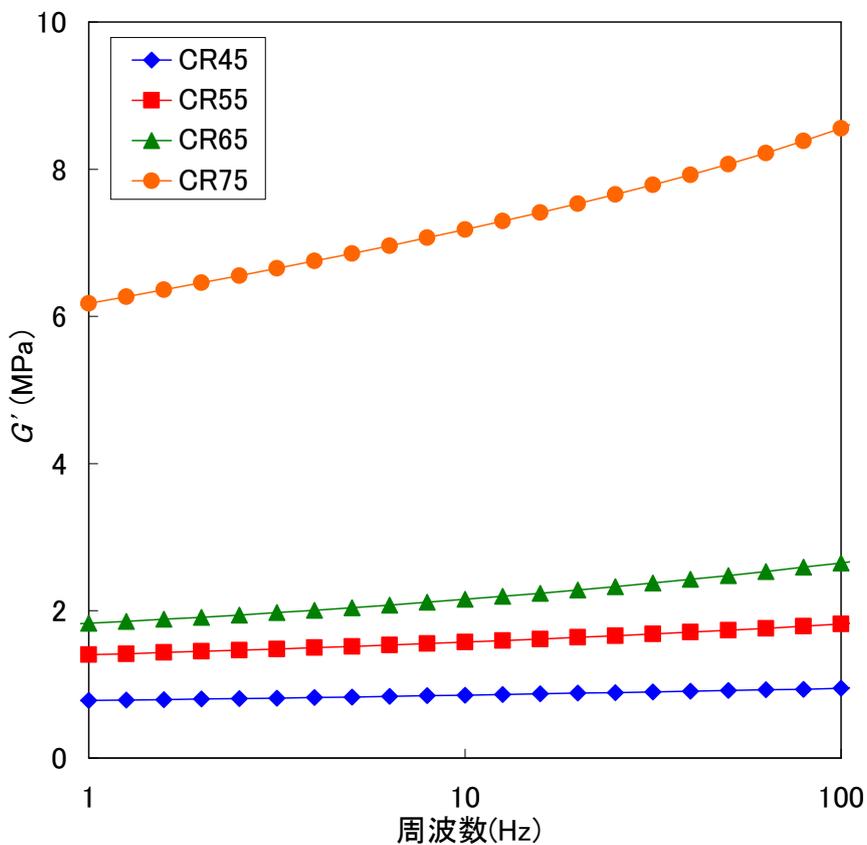


図 7.91 G' の周波数依存性

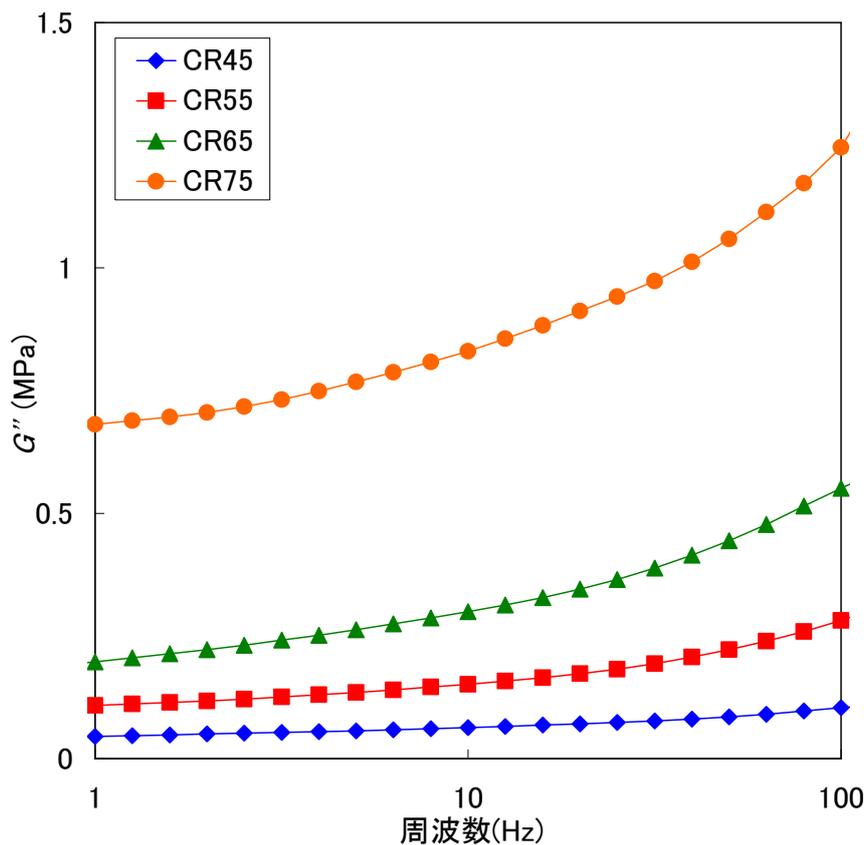


図 7.92 G'' の周波数依存性

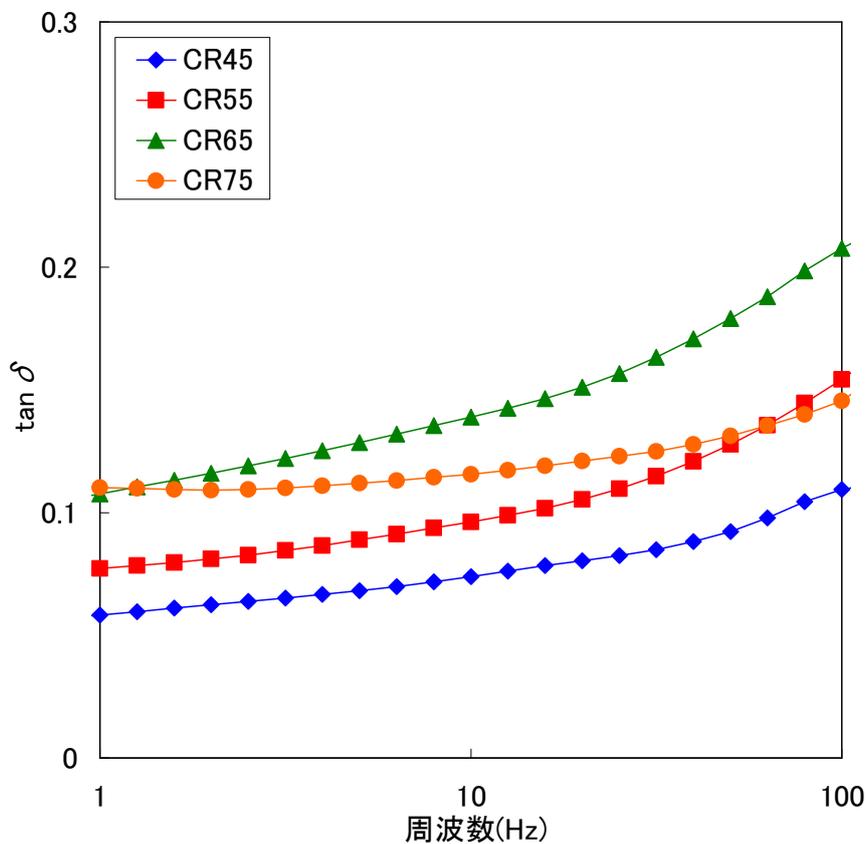


図 7.93 $\tan \delta$ の周波数依存性

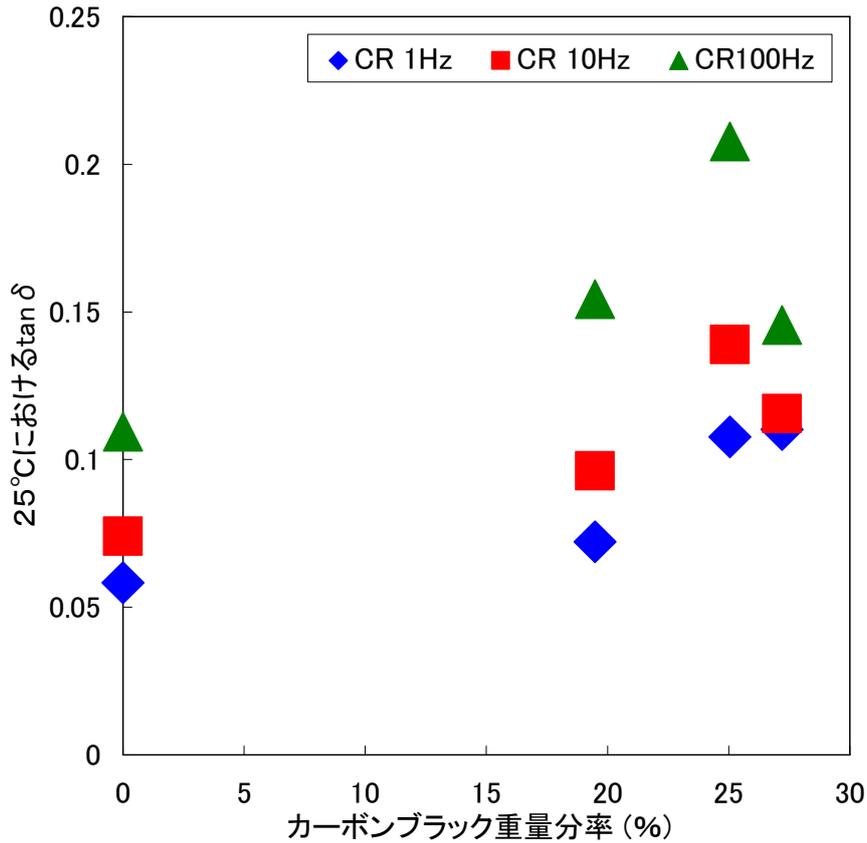


図 7.94 カーボンブラック配合量と 25°Cにおける $\tan\delta$ の関係

7.14.5 考察

①配合による複素弾性率の変化に関する考察

図 7.92 と図 7.93 より、カーボンブラックの配合量が多くなると G' と G'' は大きくなり、周波数依存性は強くなることからゴムの種類は同じでも、配合により複素弾性率及びその周波数依存性が変化すると考えられる。よって、ゴムの種類はもとより、ゴムに配合される補強材や、可塑剤等により、複素弾性率や振動エネルギー吸収性を変化させることができると考えられる。特に G' が大きくなるのは、カーボンブラックによる補強効果で初期弾性率が高くなるためであると考えられる。

②配合による $\tan\delta$ の変化に関する考察

25°Cにおける $\tan\delta$ の値とカーボンブラック配合量の関係を図 7.94 に示す。25°Cにおける $\tan\delta$ はゴムを常温で使用する際の振動エネルギー吸収性の指標になる。この図よりカーボンブラック配合量が多くなると 25°Cにおける $\tan\delta$ は大きくなることがわかった。これは、カーボンブラック粒子と分子鎖の間で生じる内部摩擦が増大するためであると考えられる。さらに、あるカーボンブラックの配合量を境に $\tan\delta$ が小さくなってゆくのは、カーボンブラック配合量の増加に伴いゴムが弾性的に振る舞うひずみ領域が広くなり、DMA で与えている微小なひずみがこの領域よりも小さくなってしまいうためではないかと考えられる。このことを図 7.96、図 7.97、

図 7.98 にまとめる.

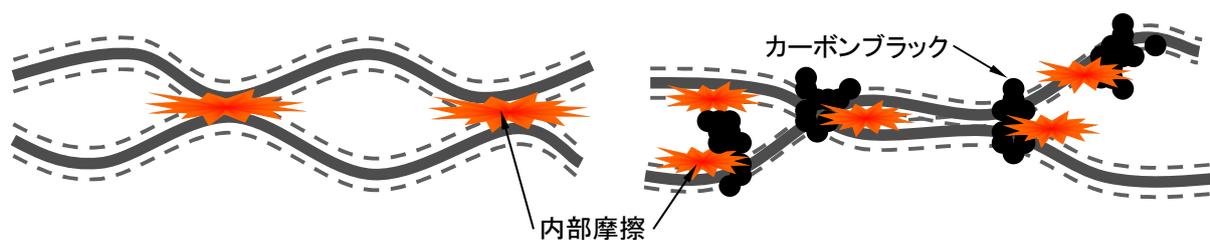


図 7.95 カーボンブラックによる内部摩擦の増大

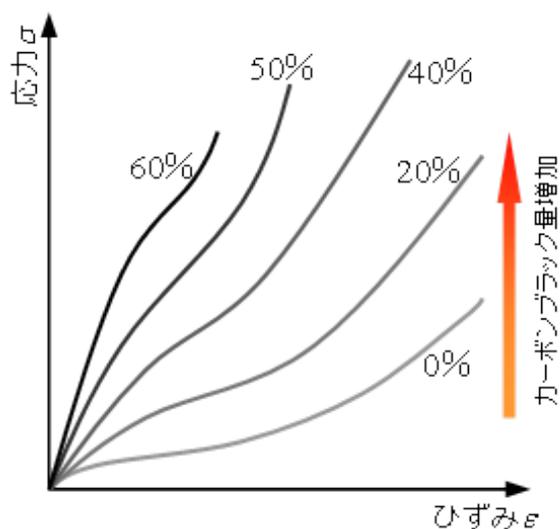
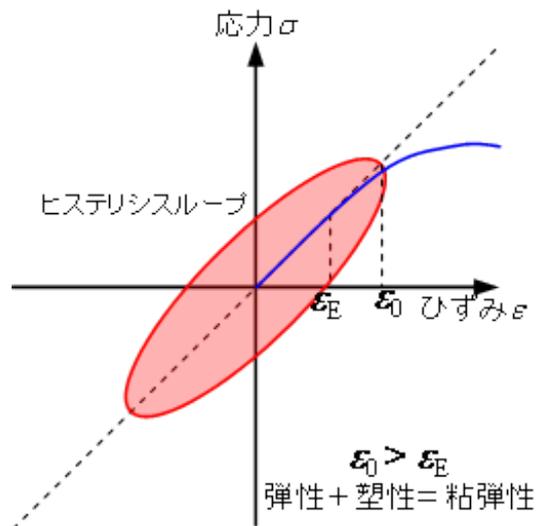
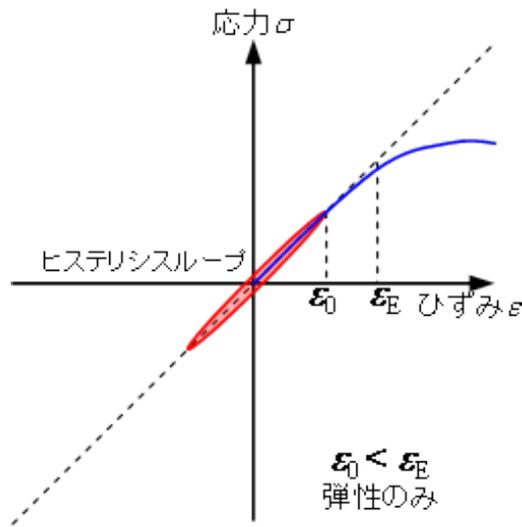


図 7.96 カーボンブラック配合量によるゴムの応力-ひずみ曲線の変化^{7.9)}



ϵ_0 : 与えるひずみの振幅 ϵ_E : 弾性的に振る舞う限界ひずみ

図 7.97 カーボンブラック配合量が少ない場合のヒステリシスループ



ϵ_0 : 与えるひずみの振幅 ϵ_E : 弾性的に振る舞う限界ひずみ

図 7.98 カーボンブラック配合量が多い場合のヒステリシスループ

7.14.6 結論

本研究では配合の異なるゴムについて動的粘弾性測定(DMA)を行い、配合による動的粘弾性の変化について検証した。その結果を以下にまとめる。

- ①ゴムの種類が同じでも配合により動的粘弾性は変化する。
- ②ゴムの配合により $\tan\delta$ の周波数依存性は変化する。
- ③補強材であるカーボンブラックの配合量が増加すると、貯蔵せん断弾性率 G' と損失せん断弾性率 G'' は上昇する。
- ④補強材であるカーボンブラックの配合量が増加すると、振動エネルギー吸収性は上昇するが、逆に多くなりすぎると、振動エネルギー吸収性は低下する。
- ⑤カーボンブラックを配合するとゴムの内部摩擦は大きくなる。

7.15 ゴムのエネルギー吸収メカニズムに関する考察

7.15.1 ゴムのエネルギー吸収に関する二つの成分

本章では圧縮試験と動的粘弾性測定(DMA)によって得られた実験結果をもとに、ゴムのエネルギー吸収メカニズムについて考察する。従来はゴムの振動エネルギー吸収を評価する研究が多く、大変形した際のゴムがどのようなメカニズムでエネルギーを吸収し、入力 of 最大値、入力 of 周波数、カーボンブラック配合量などについてエネルギー吸収性がどのように変化してゆくのか考察したものは少ない。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、内部摩擦だけでは大変形が作用した際のエネルギー吸収を説明できない。そこで、本研究での実験結果からゴムのエネルギー吸収には以下に示す二つの成分があると考えた。

- ①分子鎖の内部摩擦によるエネルギー散逸
- ②分子鎖の運動性が低下しゴムが塑性化することによるエネルギー吸収

①は従来 DMA により測定される $\tan\delta$ で評価されていた。②は本研究の実験結果をもとに新たに提案したものである。これら二つは独立して発生するものではなく、ゴムの種類、配合、入力 of 周波数、入力 of 最大値など条件が変化しても常に二つ発生していると考えられる。ゴムのエネルギー吸収性はこれらの条件により変化するが、これは①と②がゴム全体のエネルギー吸収に与える寄与率が異なるためであると考えられる。したがって以下では、①と②の寄与が入力 of 最大値、入力 of 周波数、カーボンブラック配合量によってどのように変化するか考察した。

7.15.2 入力 of 最大値による寄与率の変化

入力 of 最大値による二つのエネルギー吸収成分の寄与率の変化をゴムの応力-ひずみ関係と組み合わせてまとめると図 7.99 のようになる。図中の赤線が内部摩擦によるエネルギー散逸の寄与、青線が塑性化によるエネルギー吸収の寄与を示す。

まず作用するひずみが小さく、ゴムがほぼ弾性的に振る舞う範囲内では、内部摩擦によるエネルギー散逸が支配的となる。ゴムはほぼ弾性的に振る舞うため、塑性化によるエネルギー吸収はわずかしか発揮されない。このような状態はひずみが小さいので DMA に該当する。

次に、作用するひずみが中程度になると、ほぼ弾性的に振る舞う領域からはずれ、ゴムに変形が残る塑性的な領域となる。この領域では与えるひずみが大きくなればなるほど塑性化によるエネルギー吸収の寄与が大きくなり、ゴム全体でのエネルギー吸収が増大してゆく。一方、内部摩擦によるエネルギー散逸からの寄与はほとんど変化しない。

最後に、作用するひずみが、ゴムが硬化する程度の高ひずみとなると、塑性化によるエネルギー吸収の寄与は一定値になってゆく。また、内部摩擦によるエネルギー散逸からの寄与はほとんど変化しない。このように、入力 of 最大値により支配的となるエネルギー吸収成分が異なると考えられる。

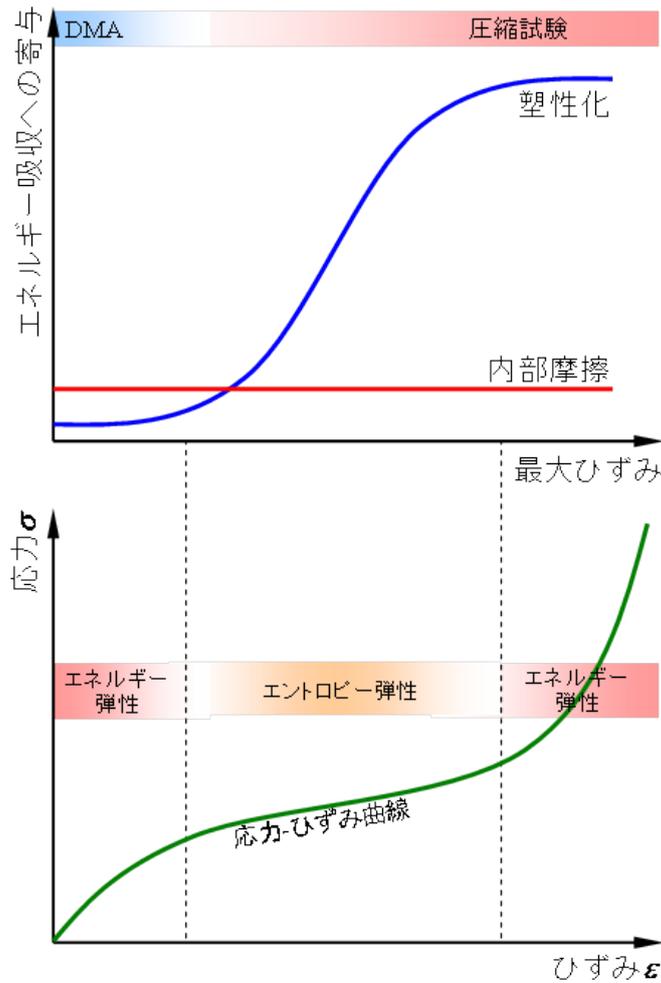


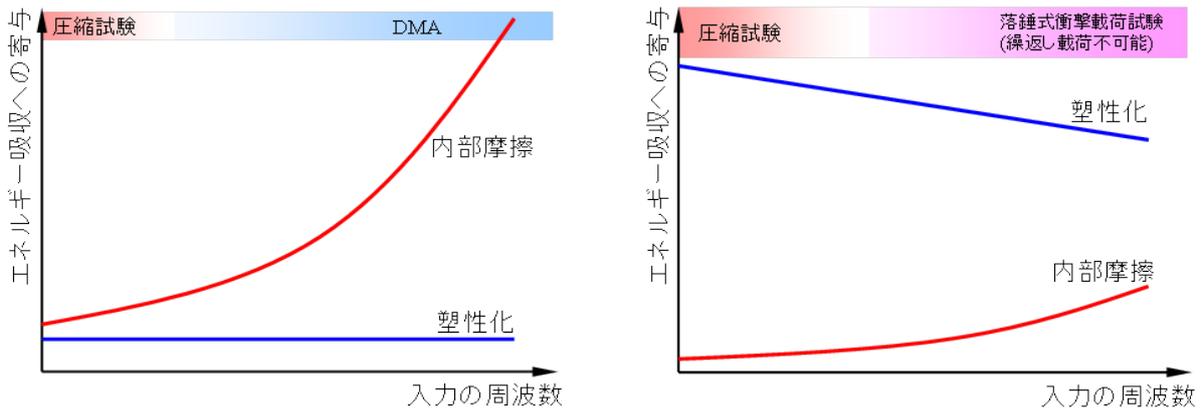
図 7.99 入力の上昇による寄与率の変化

7.15.3 入力の上昇による寄与率の変化

入力の上昇による二つのエネルギー吸収成分の寄与率の変化を作用する変形の大きさ別にまとめると、それぞれ図 7.100 (A) と図 7.100 (B) のようになる。図中の赤線が内部摩擦によるエネルギー散逸の寄与、青線が塑性化によるエネルギー吸収の寄与を示す。

作用する変形が小さい場合とは DMA の条件と等しいので、周波数が上昇していくにつれて内部摩擦によるエネルギー散逸の寄与が大きくなる。ゴムはほぼ弾性的なので塑性化によるエネルギー吸収の寄与は周波数に関わらず小さいままである。したがって、ゴム全体では周波数が上昇してゆくとエネルギー吸収性が上昇してゆく。

大変形の場合も周波数が上昇していくにつれて内部摩擦によるエネルギー散逸の寄与が大きくなってゆくが、図 7.99 に示すように大変形が作用する場合は塑性化によるエネルギー吸収の寄与の方が圧倒的に大きい。また、周波数の上昇と共に塑性化によるエネルギー吸収の寄与が小さくなってゆくのは、応力を緩和し、塑性変形するための時間が短くなるためである。したがって、ゴム全体では周波数が上昇してゆくとエネルギー吸収性が低下してゆく。



(A) 小変形の場合

(B) 大変形の場合

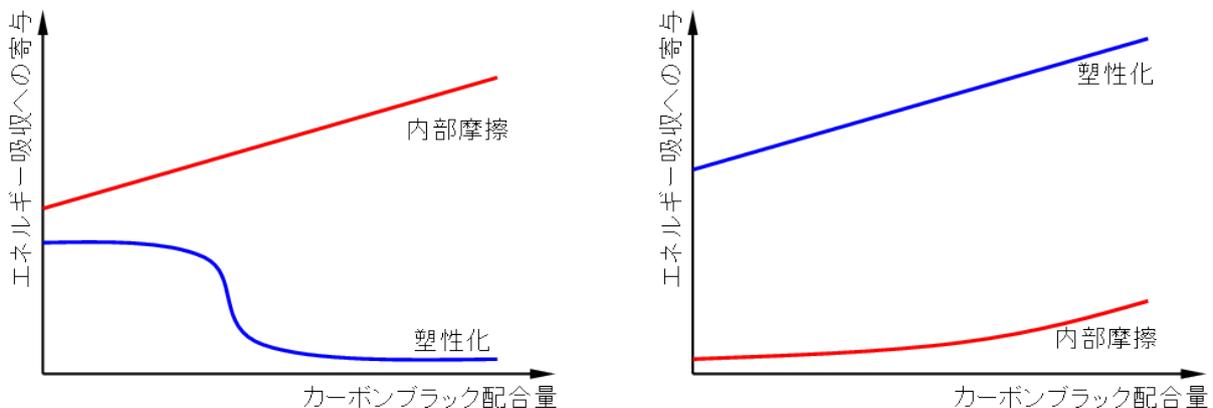
図 7.100 周波数による寄与率の変化

7.15.4 カーボンブラック配合量による寄与率の変化

入力の周波数による二つのエネルギー吸収成分の寄与率の変化を作用する変形の大きさ別にまとめると、それぞれ図 7.101 (A) と図 7.101 (B) のようになる。図中の赤線が内部摩擦によるエネルギー散逸の寄与、青線が塑性化によるエネルギー吸収の寄与を示す。

変形が小さい場合、カーボンブラック配合量が増加してゆくと内部摩擦によるエネルギー散逸の寄与は大きくなってゆく。一方、カーボンブラックを配合することでゴムが弾的に振る舞うひずみ領域は広がってゆく、そしてある量よりカーボンブラックが多くなると、DMA で与えているひずみ領域ではほぼ弾的に振る舞うようになる。これは、ヒステリシスループで見ると、図 7.97 から図 7.98 への変化である。図 7.98 のようになると、塑性化によるエネルギー吸収の寄与は急激に小さくなり、ゴム全体としてはエネルギー吸収性がピークを持つ。

大変形の場合は、カーボンブラック配合量が増加するにつれて、ゴムは塑性的になるので、塑性化によるエネルギー吸収の寄与が大きくなってゆく。カーボンブラック配合量が増加に伴い、内部摩擦によるエネルギー散逸の寄与も大きくなるが、塑性化によるエネルギー吸収の寄与の方が圧倒的に大きい。



(A) 小変形の場合

(B) 大変形の場合

図 7.101 カーボンブラック配合量による寄与率の変化

7.15.5 ゴムの適材適所な使用法に関する提案

本研究では今まで力学的な試験をもとにゴムの性能評価を行ってきた。そのことを踏まえて、ここではゴムの適材適所な使用法について提案する。また、新しいタイプの緩衝材について提案した。

①衝突力の低減効果

適しているゴム：カーボンブラック配合量の少ない IIR

理由：初期弾性率が低く、カーボンブラックを配合しても硬くなりにくいいため。

図 7.39 を参照のこと。

②衝突エネルギー吸収

適しているゴム：カーボンブラック配合量の多い NR や SBR

理由：エネルギー吸収性が高く、全てのひずみ速度で高いエネルギー吸収性を発揮するため。図 7.15 と図 7.16 を参照のこと。

③積層免震ゴム

適しているゴム：カーボンブラック配合量の多い NR

理由：エネルギー吸収性が高く、破断強度が高いため。図 7.16 と図 7.60 を参照のこと。

④防振・防音

適しているゴム：カーボンブラック配合量の多い IIR

理由： $\tan\delta$ が大きく、特に高周波数領域での振動エネルギー吸収が高いため。図 7.86 を参照のこと。

⑤ゴム被服

適しているゴム：カーボンブラック配合量の多い IIR や CR

理由：耐候性に優れているため。4.4 章を参照のこと。

以上のことから次のような緩衝材を提案してみた。

「高硬度ゴム・低硬度ゴム併用型緩衝材」

図 7.102 に示すように性能の全く異なる二種類のゴムの組み合わせた緩衝材であり、エネルギー吸収はカーボンブラック配合量の多い NR(高硬度ゴム)が対応し、衝突力の低減はカーボンブラック配合量の少ない IIR(低硬度ゴム)が対応する。また、耐候性の高いゴム(例えば IIR)により被服することで、緩衝材の長寿命化を図る。このタイプの緩衝材を実用する上での今後の課題を以下に挙げる。

- ①各ゴム層の厚さに関する検討
- ②各部ゴムの配合に関する検討

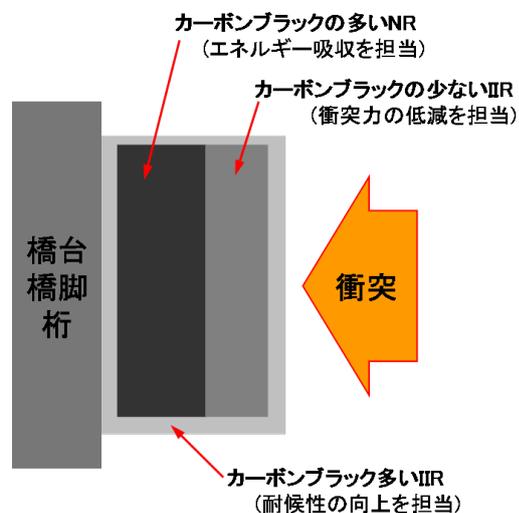


図 7.102 高硬度ゴム・低硬度ゴム併用型緩衝材

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

③緩衝材内部方向への劣化の評価

④具体的な耐用年数の評価

第8章

熱分析によるゴムの物性評価

第8章 熱分析によるゴムの物性評価

8.1 本章の内容

本章では様々な熱分析を行いゴムの物性を評価した。本章の構成を以下に示す。

8.2 熱分析の種類と装置の原理

本研究で使用した熱分析装置の名称や原理，構造についてまとめる。

8.3 TMDSC による測定法確立のための検討

温度変調示差走査熱量測定(TMDSC)により測定を行う場合の試料の適正質量や，温度プログラムについて検討する。

8.4 熱重量測定によるカーボンブラック配合量の測定

熱重量測定(TG)により，ゴムに配合されているカーボンブラックの量を測定した。

8.5 TMDSC によるゴムの動的比熱の測定

試料や TMDSC の実験条件について解説する。さらに，代表的な実験結果を示し，ガラス転移温度の定義について述べる。

8.6 ガラス転移温度の周波数依存性と Fragility

ガラス転移温度の周波数依存性について Arrhenius Plot を行い，VFTH 式でフィットした結果について考察する。また，Fragility を算定し，カーボンブラックを配合することでどのように変化するか考察する。

8.7 TMDSC によるゴムの協同運動領域の評価

TMDSC により求められた複素比熱を用いて，Fluctuation Approach により協同運動領域(CRR)の体積を算定した。さらに CRR の体積の，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，圧力依存性について考察した。また，粘度や振動エネルギー吸収性の指標である $\tan\delta$ の温度依存性を，CRR を用いて説明できないか検討した。

9.8 ゴムの協同運動性と力学特性の関連

熱分析により求めた協同運動領域の体積と，力学的試験から求めたゴムの力学的特性の関連性について考察した。これをもとにゴムの材料設計について検討した。

8.2 熱分析の種類と装置の原理

8.2.1 示差熱分析と示差走査熱量測定^{8.1)}

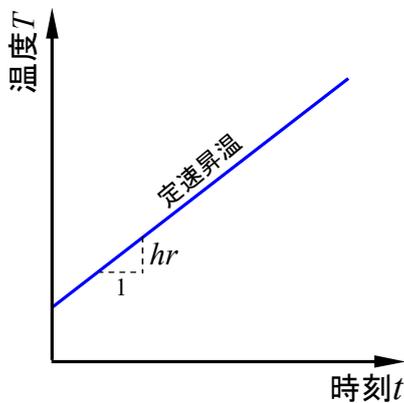
熱分析には様々な種類が存在するが、本節ではその中でも示差熱分析と示差走査熱量測定について解説する。

①示差熱分析 (Differential Thermal Analysis : DTA)

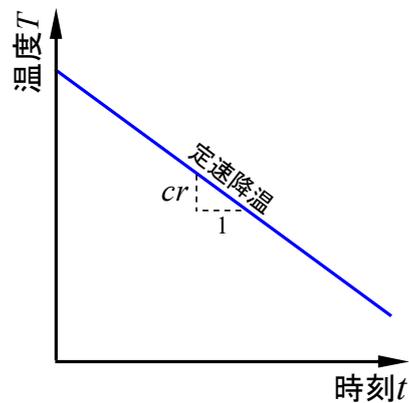
②示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry : DSC)

DTA とは試料及び基準物質の温度を一定の割合で上昇あるいは下降させながら、その試料と基準物質の間の温度差を、温度または時間の関数として測定する技法である。DTA は試料の転移、融解、反応等の吸発熱現象が生じる温度を測定することができる。また、DSC は示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter : DSC)を用いた技法であり、DTA のような温度測定に熱量測定が加わる。

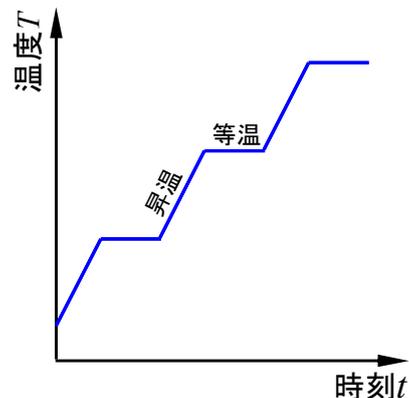
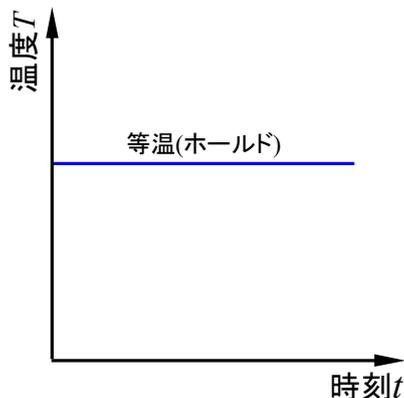
DSC における温度制御にはいくつかの種類がある。それらについて以下に述べる。まず、最も一般的なものとして図 8. 1 (A) や図 8. 1 (B) に示すような定速昇温や定速降温がある。これらの方法は Conventional 法と呼ばれることもある。さらに、図 8. 1 (C) に示すように指定した時間の間、温度を一定に保つ等温測定がある。これは Hold と呼ばれることもある。さらに定速昇温と等温測定を組み合わせることが可能で、図 8. 1 (D) に示すようなステップ状の温度制御も可能である。



(A) 定速昇温



(B) 定速降温



(C) 等温

(D) ステップ状

図 8.1 DSC における様々なタイプの温度制御

8.2.2 温度変調示差走査熱量測定 (TMDSC) ^{8.2)}

定速昇温や定速降温を行う DSC に対して、温度変調示差走査熱量測定(Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry : TMDSC)という技法がある。TMDSC とは図 8.2 (A) に示す定速昇温に、図 8.2 (B) に示すような温度変調を重ね合わせた図 8.2 (C) のような温度刺激(温度プログラム)に沿って試料を加熱または冷却し、試料の複素比熱を測定する技法である。TMDSC のような動的測定を行うことで緩和現象による位相遅れを検出することが可能となり、これを温度変調に同期的な成分と非同期的な成分に分解することで、複素比熱の実部 c' (同期的成分) と虚部 c'' (非同期的成分) を求めることができる。

TMDSC は通常、示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter : DSC)により、試料に図 8.2 (C) のようなサインカーブ状の温度刺激を与えることで行われる。また、図 8.2 (B) のように一定温度で温度変調を与える測定を準等温測定(Quasi-Isothermal)と呼ぶ。

TMDSC は動的測定と呼ばれる測定方法に属している。動的測定には他にも動的粘弾性測定(DMA)や動的誘電率測定(DES)などがある。これらを図 8.3 にまとめる。

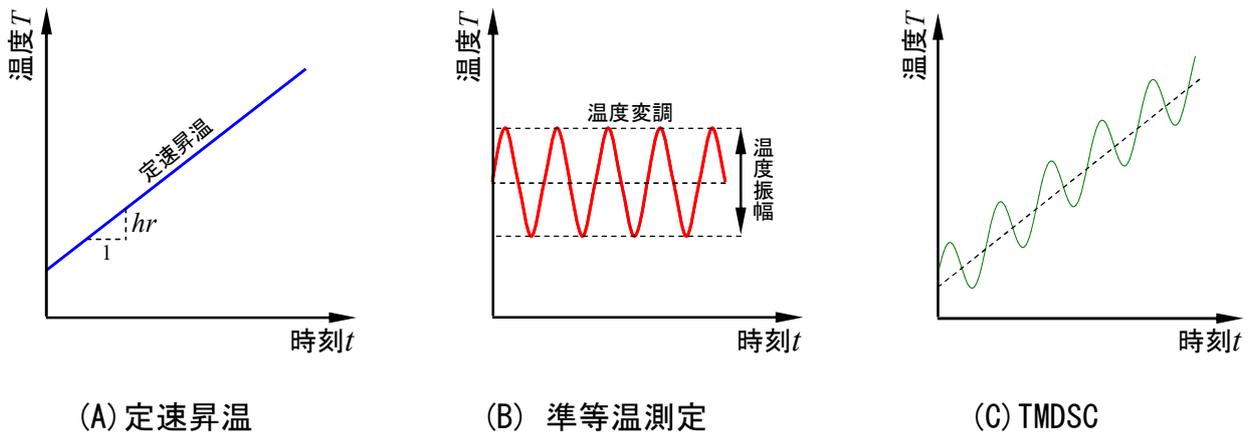


図 8.2 温度刺激の例

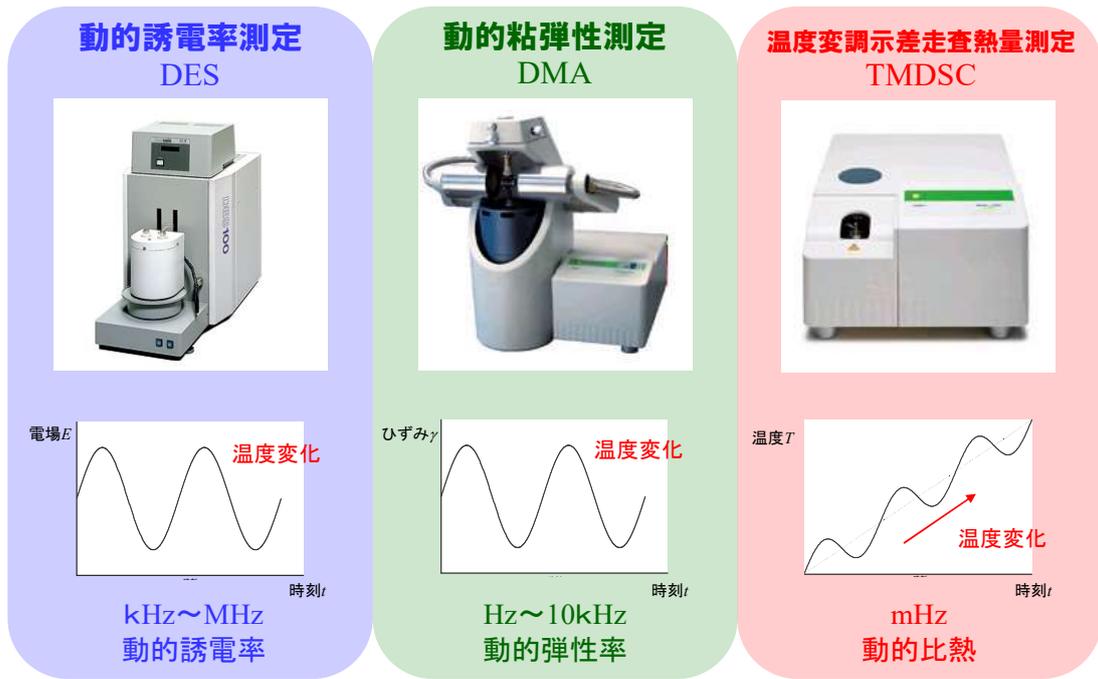


図 8.3 動的測定の一覧

次に、DSC や TMDSC の温度刺激について解説する．まず、定速昇温の温度刺激を式で表すと次式のようになる．

$$T_1 = T_0 + hrt \quad \text{式 8.1}$$

ここで、 T_1 は時刻 t における温度、 T_0 は時刻 $t=0$ における温度、 hr は昇温速度(Heating Rate)、 t は時刻である．さらに、等温での温度変調を式で表すと式 8.2 のようになる．

$$T_2 = T_3 + A \sin \omega t \quad \text{式 8.2}$$

ここで、 T_2 は時刻 t における温度、 T_3 は温度変調の中心温度、 A は温度変調の振幅、 ω は温度変調の角周波数、 t は時刻である．したがって、上式の T_3 に T_1 を代入したものが TMDSC の温度刺激の式となる．

$$T_4 = T_0 + hrt + A \sin \omega t \quad \text{式 8.3}$$

ここで、 T_4 は時刻 t における温度、 T_0 は時刻 $t=0$ における温度、 hr は昇温速度、 A は温度変調の振幅、 ω は温度変調の角周波数、 t は時刻である．また、角周波数 ω は温度変調の周期を P とすれば以下の式で表される．

$$\omega = \frac{2\pi}{P} \quad \text{式 8.4}$$

TMDSC を行う際には、このような温度刺激(温度プログラム)を作成する必要がある．以下に温度刺激の作成に必要な値をまとめる．

- ①測定開始温度 T_i
- ②測定終了温度 T_f
- ③昇温速度 hr
- ④温度振幅 A

⑤変調周期 P

これらを入力すると，測定に必要な時間 t_N ，温度変調の波数 k が以下の式により求まる．

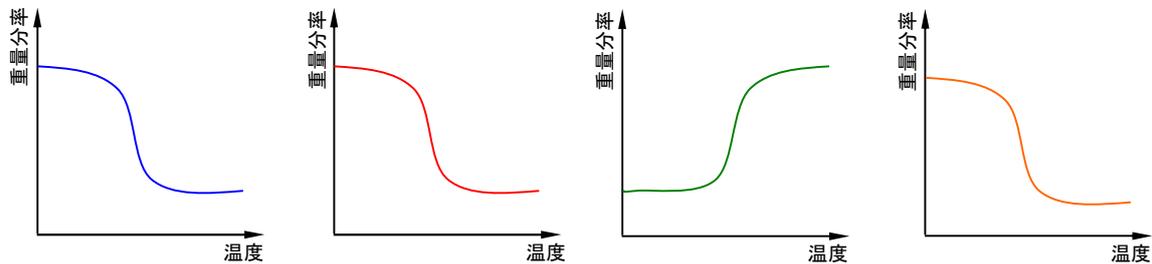
$$t_N = \frac{|T_f - T_i|}{hr} \quad \text{式 8.5}$$

$$k = \frac{t_N}{P} \quad \text{式 8.6}$$

8.2.3 熱重量測定 ^{8.2)}

熱重量測定(Thermo Gravimetry : TG)は物質を加熱または冷却したとき，あるいは一定の温度に保持したときの物質の質量変化を温度または時間の関数として測定する技法である．TG により物質の物理・化学的性質や変化を調べることができる．TG は定量性に優れ，脱水・分解・酸化・還元などの化学変化や蒸発・昇華・吸着などの物理変化を調べる手法として基礎科学から応用分野にわたり広く利用されている．

TG を行う際には熱天秤と呼ばれる装置を用いる．熱天秤については後述するが，熱天秤により測定された物質の質量や重量分率を縦軸に，時間や温度を横軸にとってプロットしたものを熱重量曲線(TG 曲線)と呼ぶ．この TG 曲線から様々な情報を読み取ることができる．様々な反応における TG 曲線の例を図 8.4 に示す．

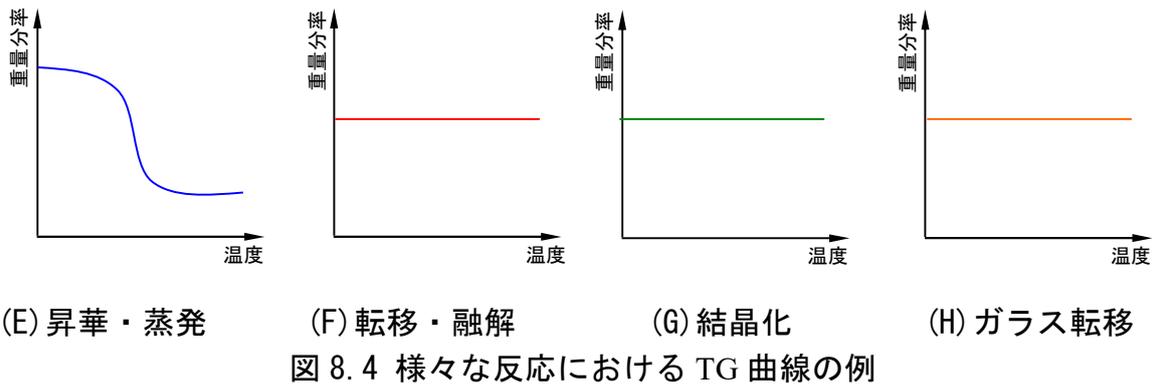


(A) 分解・脱水

(B) 燃焼

(C) 酸化

(D) 還元



8.2.4 示差走査熱量計の原理

本節では示差走査熱量計(DSC)の構造と原理について解説する。DSC には以下に示す二種類がある。

①入力補償 DSC(Power Compensated DSC)

試料及び基準物質の温度を一定の割合で上昇あるいは下降させながら，その試料及び基準物質の温度が常に等しくなるように，両者に加えた単位時間当たりの熱エネルギーの入力差(熱流束)を温度または時間の関数として測定する技法。

②熱流束 DSC(Heat Flow DSC)

試料及び基準物質の温度を一定の割合で上昇あるいは下降させながら，その試料と基準物質との間の温度差に基づく熱流束の差を，温度または時間の関数として測定する技法。

本研究で用いた DSC は上記の二つのうち②のタイプである。本研究で用いた DSC の構造を図 8.5 に，センサー部を図 8.6 に示す。図 8.6 においてセンサーの左側を Sample 側，右側を Reference 側と呼ぶ。DSC では炉の中に試料と基準物質を置き，下部から熱源となるヒーターにより温度をコントロールしている。試料と基準物質の温度差は，ヒーターと試料の間にある熱障壁に取り付けられた熱電対により測定している。

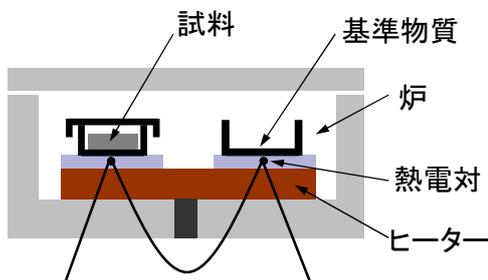


図 8.5 DSC の構造

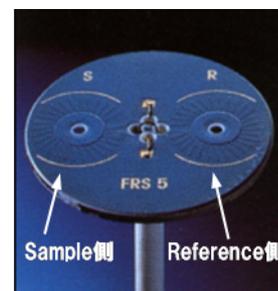


図 8.6 センサー部

図 8.5 に示す DSC の構造図を基にして DSC の基本原理を述べる。試料の入った試料セルと不活性な基準物質の入った基準セルを炉内に対称的に置き，炉を一定の昇温速度で加熱又は冷却する。その時の炉，基準，試料セルの温度をそれぞれ T_P ， T_R ， T_S とすると，図 8.7 に示すように T_R と T_S は緩和時間を経た後に， T_P と同様に dT_P/dt の一定速度で昇温するため，この定常

状態では次式が成り立つ。

$$\frac{dT_P}{dt} = \frac{dT_R}{dt} = \frac{dT_S}{dt} \quad \text{式 8.7}$$

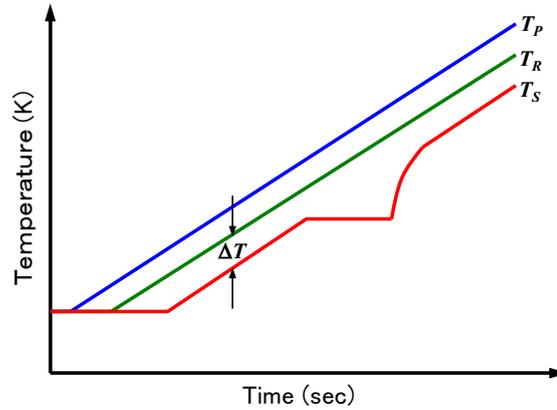


図 8.7 炉の温度，Reference 温度，Sample 温度の関係

この定常状態では $T_P - T_S$ が一定となり，炉から試料セル側に単位時間当たりに移動する熱量，すなわち熱流束 (dq_S/dt) はニュートンの冷却の法則に従って，次式で与えられる。

$$\frac{dq_S}{dt} = \frac{1}{R}(T_P - T_S) \quad \text{式 8.8}$$

ここで， R は炉とセルの間での熱抵抗である．式 5.2 は熱流束が炉と試料セルの温度差に比例し，その比例定数が R の逆数で与えられることを示す．この熱抵抗は熱伝達率の逆数で与えられ，用いた装置とセルによって決まる装置定数である．一方，熱収支の関係式

$$\Delta q = C_p \Delta T \quad \text{式 8.9}$$

に従うと，加えられた熱は試料と試料セルを加熱するのに用いられるので，定常状態での (dq_S/dt) は以下の式で表すことができる． C_p は熱容量 (ある質量の物質を 1°C 上げるのに必要な熱量) である。

$$\frac{dq_S}{dt} = (C_{C(S)} + C_S) \frac{dT_P}{dt} \quad \text{式 8.10}$$

ここで， $C_{C(S)}$ は試料セルの熱容量， C_S は試料の熱容量である．結論として，式 8.8 及び式 8.10 から次式が得られる。

$$\frac{dq_S}{dt} = \frac{1}{R}(T_P - T_S) \quad \text{式 8.11}$$

$$= (C_{C(S)} + C_S) \frac{dT_P}{dt} \quad \text{式 8.12}$$

同様に考えると，基準セル側への熱流束 (dq_R/dt) は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{dq_R}{dt} &= \frac{1}{R}(T_P - T_R) \\ &= (C_{C(R)} + C_R) \frac{dT_P}{dt} \end{aligned} \quad \text{式 8.13}$$

ここで、 $C_{C(R)}$ は基準セルの熱容量、 C_R は基準物質の熱容量である。式 8.12 から式 8.13 を差し引くと、

$$\begin{aligned} \frac{dq_S}{dt} - \frac{dq_R}{dt} &= \frac{d\Delta q}{dt} \\ &= -\frac{1}{R}(T_S - T_R) = -\frac{1}{R}\Delta T \\ &= \left\{ (C_{C(S)} - C_{C(R)}) + (C_S + C_R) \right\} \frac{dT_P}{dt} \end{aligned} \quad \text{式 8.14}$$

ここで、用いた基準および試料セルの熱容量、重さが等しいとし、さらに基準セルが基準物質を含まないカラの状態であるとすると、式 8.14 は C_S のみに依存する簡単な式で記述される。

$$\frac{d\Delta q}{dt} = -\frac{1}{R}\Delta T = C_S \frac{dT_P}{dt} \quad \text{式 8.15}$$

式 8.14, 式 8.15 の ΔT は熱電対を用いて測定される。熱電対については後述する。この温度差 (ΔT) と熱電対の熱起電力 (ΔE) の関数は次式によって与えられる。

$$\Delta E = S_{AB}\Delta T \quad \text{式 8.16}$$

ここで、 S_{AB} は用いた A, B 二種の熱電対素子による絶対熱起電力の差 ($S_A - S_B$) であり、用いた金属の種類による定数である。したがって式 8.16 を用いると、式 8.14, 式 8.15 の ΔT は ΔE で書き換えられる。

$$\frac{d\Delta q}{dt} = -\frac{1}{R \cdot S_{AB}} \Delta E \quad \text{式 8.17}$$

まとめると、DTA は式 8.14, 式 8.15 の ΔT を時間あるいは温度に対して測定する。また、DSC は式 8.14, 式 8.15 の $d\Delta q/dt$ を時間あるいは温度に対して測定する。

8.2.5 熱天秤の原理 ^{8.2)}

熱天秤には様々な構造のものがあるが、本研究で使用した熱天秤の構造を図 8.8 に示す。炉の中には二つの試料ホルダーがあり、片方に測定したい試料を、もう片方に基準物質をセットする。試料と基準物質の重量は炉の下にある電子天秤により測定する。炉の温度はヒーターに

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

よりコントロールされており、炉内の雰囲気ガスは空気や各種ガスなどに切り替えることができるほか、真空にすることも可能になっている。また、試料ホルダーの下部には熱電対が取り付けられているため、TGにはDTAの機能も備わっている。

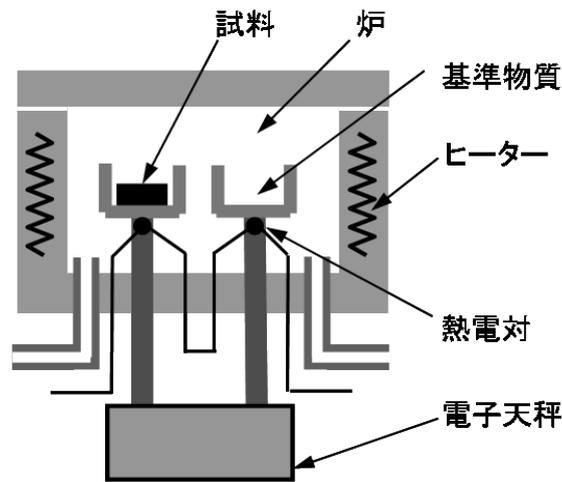


図 8.8 熱天秤の構造

8.2.6 熱電対の原理

本節では温度を測定するために用いられる熱電対のメカニズムについて述べる。異なる材料の2本の金属線を接続して1つの回路（熱電対）をつくり、図 8.9 のようにふたつの接点に温度差を与えると、回路に電圧が生じ電流が流れるという現象が起きる。これをゼーベック効果といい、各金属が持つ起電力が違うために発生する。そして、図 8.10 に示すように片端を開放すれば、電位差（熱起電力）の形で検出することが可能である。熱起電力は、組み合わせる金属の種類と両接点の温度差には依存するものの、構成するふたつの金属の形状と大きさには関係しないため、この現象を利用した多くの温度検出端が開発された。一般にこの現象を利用した温度検出端を熱電対という。

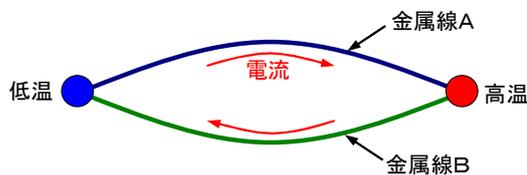


図 8.9 ゼーベック効果

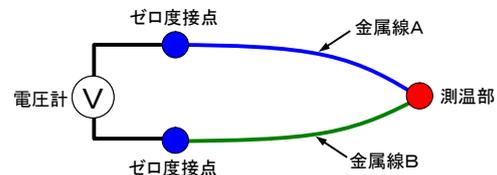


図 8.10 熱電対の原理

8.2.7 TMDSC における複素比熱の解析方法(METTTLER TOLEDO 法)^{8.3)}

TMDSC の解析方法として、本研究では実験に用いた DSC の製造元である METTLER TOLEDO 社の推奨する方法を用いる。以後、この方法を METTLER TOLEDO 法と呼ぶことにする。METTLER TOLEDO 法では、同一の温度プログラムを与えて得られた三つの熱流束曲線

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

(Blank curve, Calibration curve, Sample curve)から複素比熱を求める. 測定に用いるアルミニウム製の容器(パン)とアルミニウム製の蓋の写真を図 8.11 に示す. さらに, 三つの熱流束曲線を得るための測定方法を, 左側を Sample 側, 右側を Reference 側として図 8.12 に示す. Blank 測定では Sample 側, Reference 側の両方にアルミニウム製の空のパンのみを置いて測定する. Calibration 測定では, Sample 側にアルミニウム製の蓋をセットしたパンを置き, Reference 側に空のパンのみを置いて測定する. Sample 測定では, Sample 側に試料を入れて蓋をしたパンを置き, Reference 側に空のパンのみを置いて測定する. 基準物質にはすべての場合においてアルミニウム製の空のパンを用いている. これらの三回の測定を同一の温度プログラムで行うことにより, それぞれの熱流束曲線(Blank curve, Calibration curve, Sample curve)を測定することができる. Blank curve, Calibration curve, Sample curve を図 8.13 に示す.



図 8.11 実験に用いるパンと蓋

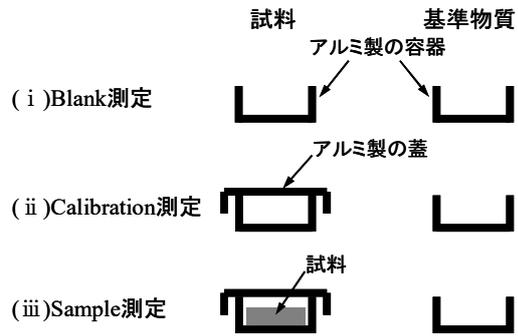
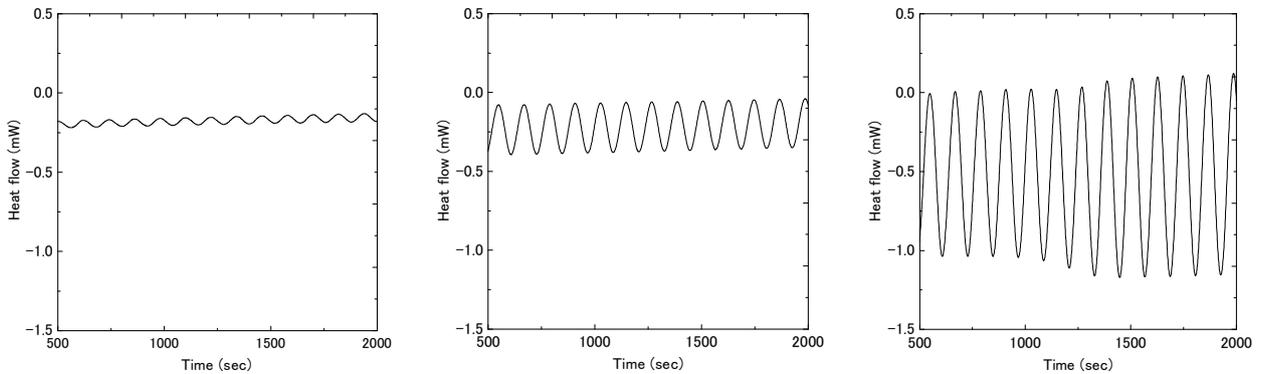


図 8.12 TMDSC における測定の種類



(A) Blank curve

(B) Calibration curve

(C) Sample curve

図 8.13 三つの熱流束曲線

METTLER TOLEDO 法によれば熱流束曲線から複素比熱の大きさ c^* は次式で求められる.

$$c^* = \frac{A_s - A_c}{(m_s - m_c)\omega A_T} \quad \text{式 8.18}$$

ここで, c^* は複素比熱の大きさ, A_s は Sample curve の温度振幅, A_c は Calibration curve の温度振幅, m_s は Sample の質量, m_c は蓋の質量, ω は角振動数, A_T は試料の温度振幅である. A_T は試料の温度振幅であるので, 温度プログラムで与える温度振幅とは異なってしまい, 本来は未知数となる. そこで, 比熱が既知の値であるアルミニウム製の蓋を用い, Blank curve と Calibration curve から A_T を算出して代入する. これが METTLER TOLEDO 法の利点であり, よ

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

り精度の高い解析が可能となる。\$A_T\$は Blank curve, Calibration curve を用いて次式で求められる。

$$A_T = \frac{A_c - A_b}{(m_c - m_b)\omega c_{lid}} \quad \text{式 8.19}$$

ここで、\$A_b\$は Blank curve の温度振幅、\$m_b\$は Blank 測定で用いた二つのパンの質量差、\$c_{lid}\$は蓋(アルミニウム)の比熱である。上式を式に代入すると式となる。

$$c^* = \frac{A_s - A_c}{(m_s - m_c)\omega} \frac{(m_c - m_b)\omega c_{lid}}{A_c - A_b} \quad \text{式 8.20}$$

さらにこれを整理すると以下の式となる。

$$c^* = \frac{(m_c - m_b)}{(m_s - m_c)} \frac{A_s - A_c}{A_c - A_b} c_{lid} \quad \text{式 8.21}$$

この式より試料の複素比熱を求めることができる。また、位相差\$\delta\$は次式より、試料のみの位相差を検出する。

$$\delta = \delta_{s-c} - \delta_{c-b} \quad \text{式 8.22}$$

\$\delta_{s-c}\$は Sample curve と Calibration curve の位相差、\$\delta_{c-b}\$は Calibration curve と Blank curve の位相差である。これにより、複素比熱の実数部\$c'\$と虚数部\$c''\$を算出することができる。

$$c' = c^* \cos \delta \quad \text{式 8.23}$$

$$c'' = c^* \sin \delta \quad \text{式 8.24}$$

このようにして求めた複素比熱を複素平面上で表すと図 8.14 のようになる。また、複素数表示すると、複素弾性率の場合と同様に、以下の式で表される^{8.4)}。

$$c^* = c' + ic'' \quad \text{式 8.25}$$

さらに、分子の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\$は熱的指標である複素比熱を用いた場合、以下の式で定義される^{8.4)}。

$$\tan \delta = \frac{c''}{c'} \quad \text{式 8.26}$$

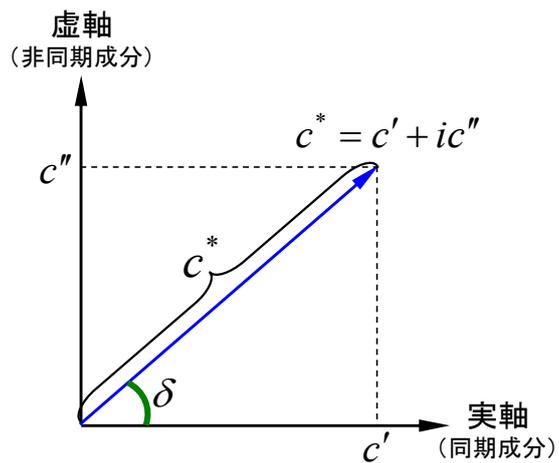


図 8.14 位相差と複素比熱の関係

8.3 TMDSC による測定法確立のための検討

8.3.1 試料の有効質量範囲の検討

前節で述べたように、試料の温度振幅 A_T はアルミニウム製の蓋で代用して算出している。しかし、温度振幅は熱容量（1°C上げるのに必要な熱量：熱容量=質量×比熱）に依存して変化していく。METTLER TOLEDO 法では熱容量によって温度振幅が変化し、また位相差が生じることを考慮していない。つまり、測定するゴムが蓋と同じ熱容量でないと、温度振幅に誤差が生じてしまう。そこで、温度振幅に誤差が生じないゴムの有効質量範囲を検証した。

熱容量によって温度振幅が変化し、また位相差が生じることを考慮して、試料温度振幅を算出する理論式を求める。Sample curve と Calibration curve の振幅 Q_s , Q_c はそれぞれ次式で与えられる。

$$Q_s = (c_s m_s + c_{lid} m_{lid}) A_T \omega \cos(\omega t + \varphi_s) \quad \text{式 8.27}$$

$$Q_c = c_{lid} m_{lid} A_{TG} \omega \cos(\omega t + \varphi_c) \quad \text{式 8.28}$$

ここで、 c_s は試料の比熱、 m_s は試料の質量、 c_{lid} は蓋の比熱、 m_{lid} は蓋の質量、 A_T は試料温度振幅、 A_{TG} は与えた熱の温度振幅、 φ_s は Sample の位相差、 φ_c は Calibration の位相差である。式を簡単にするため、次式のようにすると、

$$C_s = c_s m_s + c_{lid} m_{lid} \quad \text{式 8.29}$$

$$C_c = c_{lid} m_{lid} \quad \text{式 8.30}$$

ここで、 C_s は試料と蓋を合わせた熱容量、 C_c は蓋のみの熱容量となる。そして、式 8.27 から式 8.30 を用いて、試料温度振幅 A_T を表すと次式の理論式が求まる。

$$A_T = \frac{C_c A_{TG}}{C_s} \left\{ \cos \varphi + \sqrt{\cos^2 \varphi + \left(\frac{Q_s}{Q_c} \right)^2} - 2 \left(\frac{Q_s}{Q_c} \right) \right\} \quad \text{式 8.31}$$

ここで、 $\varphi = \varphi_s - \varphi_c$ である。検証方法として、比熱の既知であるアルミニウム(Al)とインジウム(In)を用いて TMDSC 行った。アルミニウムの比熱は常温で 0.902 J/g°C、インジウムは 0.233 J/g°C である²²⁾。測定は温度振幅 0.5°C、周期 60s, 90s でそれぞれ行った。式 8.31 を用いて算出した試料温度振幅と熱容量の関係を図 8.15 に示す。蓋の質量が約 16mg であることから、蓋の熱容量は 0.015 J/°C である。そして、一般的なゴムの比熱は 1.1~2.0 J/gK²²⁾ の範囲であることから、蓋の熱容量と比較すると、質量が 20mg 程度までの範囲が試料温度振幅に誤差を与えない範囲であると言える。また、この図から熱容量が大きくなるにつれて試料温度振幅は小さくなることが示された。次に、アルミニウム、クロロプレンゴムを用いた位相差の測定結果を表 8.1 に示す。この結果より、試料、質量に関係なく $\cos \varphi$ はほぼ 1 であることから、この範囲で熱容量による位相差はないと言える。これらのことから、METTLER TOLEDO 法によりゴムの複素比熱を求める場合、ゴムの有効質量範囲は 20mg までであることが示された。

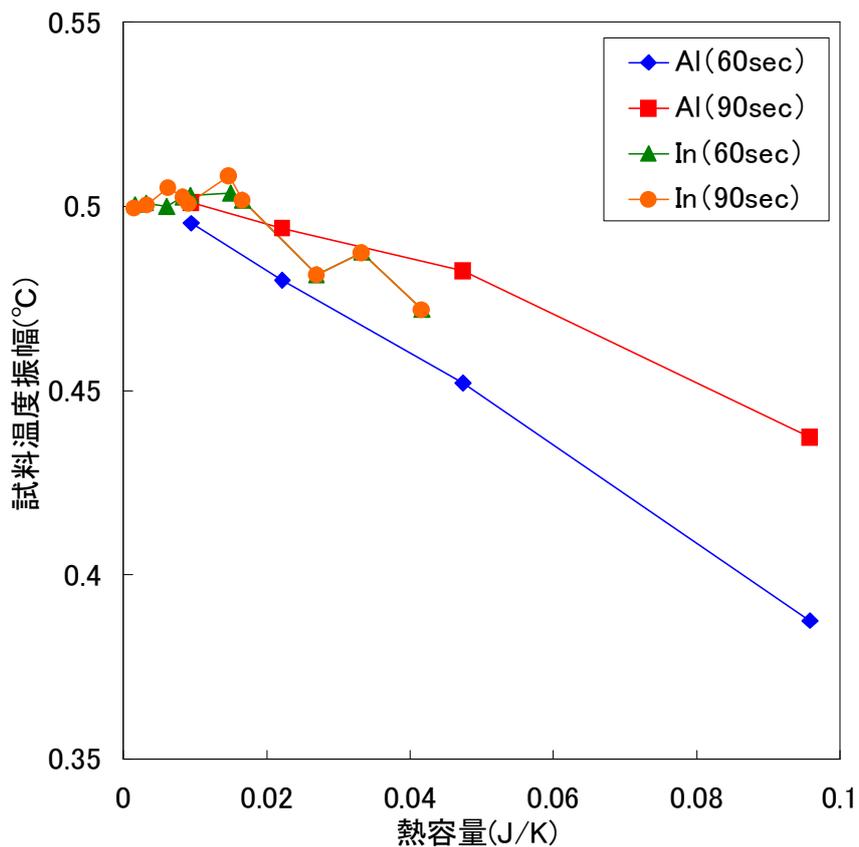


図 8.15 試料温度振幅-熱容量関係

表 8.1 位相差の測定結果

アルミニウム			クロロプレンゴム		
質量(mg)	位相差 φ (rad)	$\cos\varphi$	質量(mg)	位相差 φ (rad)	$\cos\varphi$
4.77	-0.012	0.9999	13.17	-0.157	0.9877
9.48	-0.042	0.9991	16.18	-0.142	0.9899
14.18	-0.059	0.9983	22.44	-0.240	0.9713
18.93	-0.093	0.9957	25.31	-0.268	0.9643
23.67	-0.103	0.9947			

8.3.2 温度プログラムによる生データの変化に関する検討

本研究ではガラス転移温度 T_g を決定する際や CRR の体積を算定する際に複素比熱を用いる。TMDSC の実験結果は温度プログラム(温度刺激)により変化するため、本節では、より正確な解析を行うために、どのような温度プログラムで実験を行えばより以後の解析に適した複素比熱を求めることができるのか検討した。

まず、解析に適した実験結果の例を図 8.18 に、適さない実験結果の例を図 8.19 に示す。以後の解析を行うために実験結果から読み取る値として、 c'' のピーク温度であるガラス転移温度 T_g と複素比熱の虚部 c'' に表れるピークの半価幅 δT がある。これらを正確に読み取るために必要な条件を以下に挙げる。

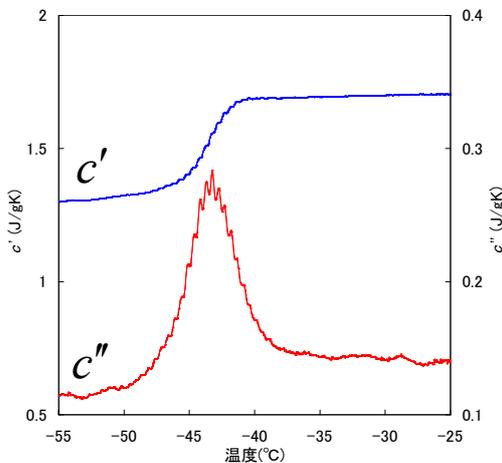


図 8.16 解析に適した実験結果

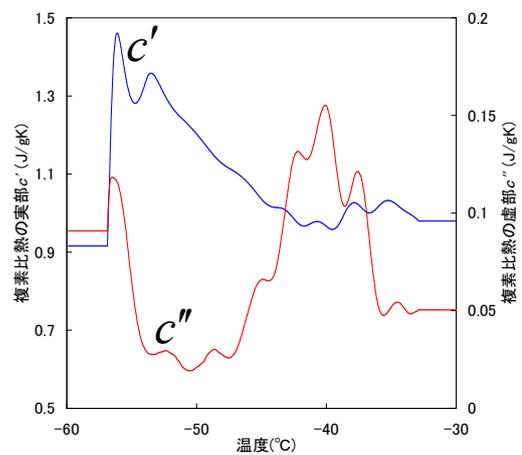


図 8.17 解析に適さない実験結果

- ①温度変調の影響で生ずるうねりが小さく、 δT の決定が容易である。
- ② c'' のピークの位置が明らかで、 T_g の決定が容易である。
- ③基線(ベースライン)が安定している。
- ④基線の安定している温度領域が広い。

複素比熱に影響を与える温度プログラムの要素としては、昇温速度、周期、温度振幅の三つがある。本節では、これら三つの要素のうち、検討する要素のみを数通り変化させ、他の二つの要素の値は固定した。このようにすることで、各要素の影響について測定した。試料には硬度をカーボンブラックのみで 65 度に調節したクロロプレンゴム(CR65)を用いた。試料の形状とサイズは厚さ約 0.5 mm、直径 5.2 mm の円盤状であり、質量は 15 mg 程度とした。以下に各要素の検討に用いた温度プログラムを示す。

- ①昇温速度に関する検討
温度振幅 0.5°C, 周期 120s, 昇温速度 3, 2, 1, 0.5°C/min, 温度範囲 -60~-30°C
- ②周期に関する検討
温度振幅 0.5°C, 周期 150, 120, 90, 60s, 昇温速度 1°C/min, 温度範囲 -60~-30°C
- ③温度振幅に関する検討

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

温度振幅 1.6, 0.8, 0.4, 0.1°C, 周期 120s, 昇温速度 1°C/min, 温度範囲 -60~-30°C
昇温速度, 周期, 温度振幅を変化させた場合の実験結果を図 8.18 から図 8.23 に示す.

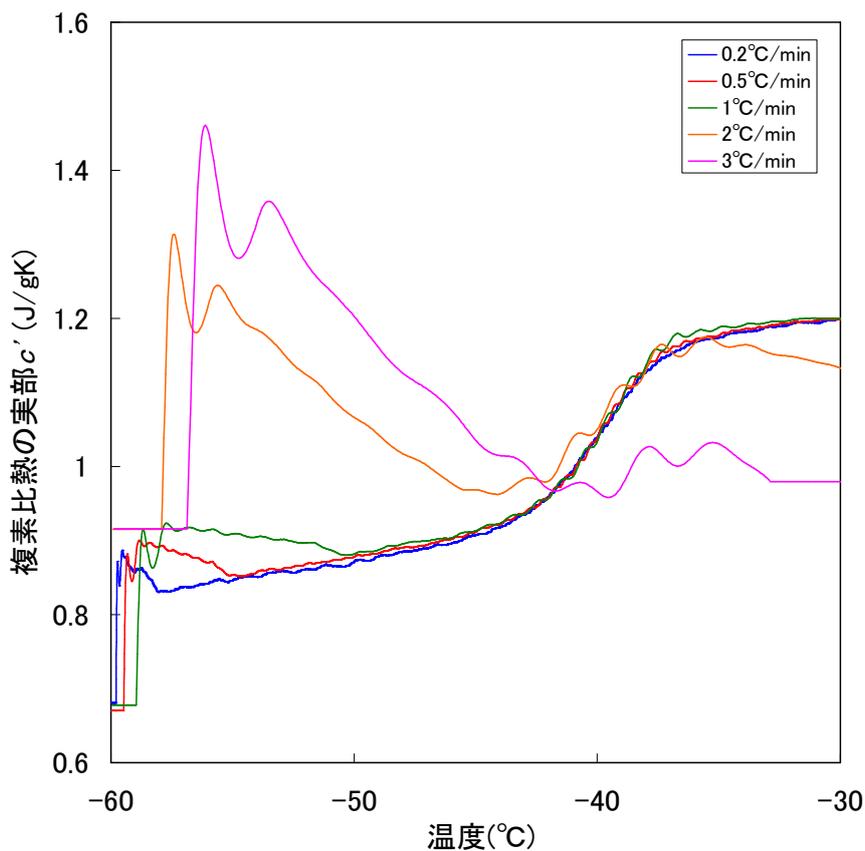


図 8.18 昇温速度による c' の変化

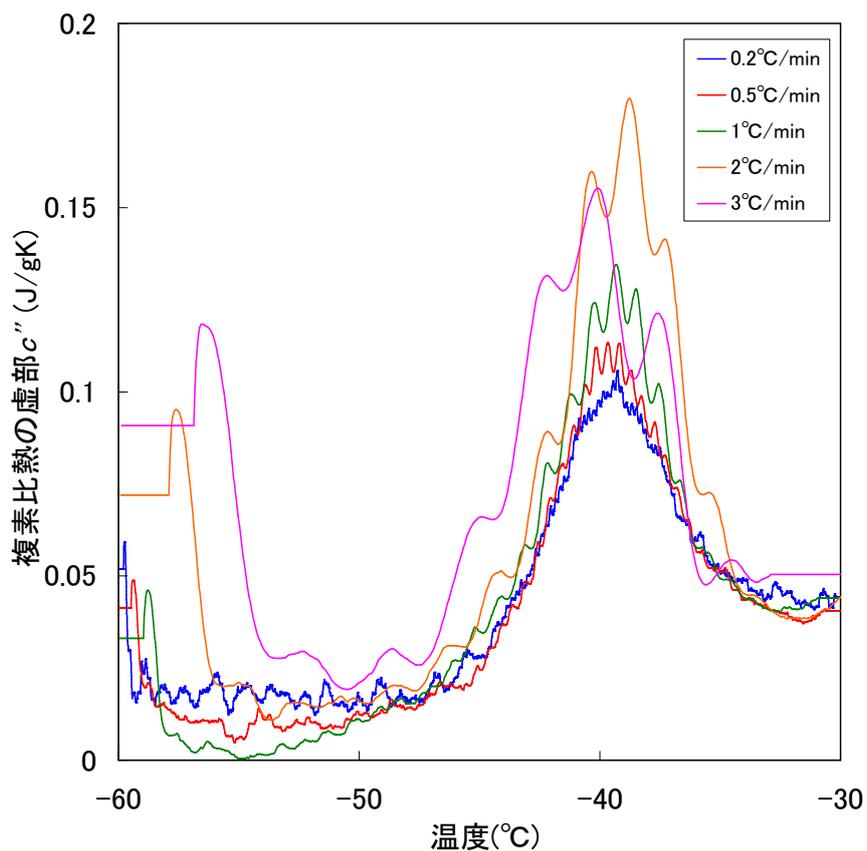


図 8.19 昇温速度による c'' の変化

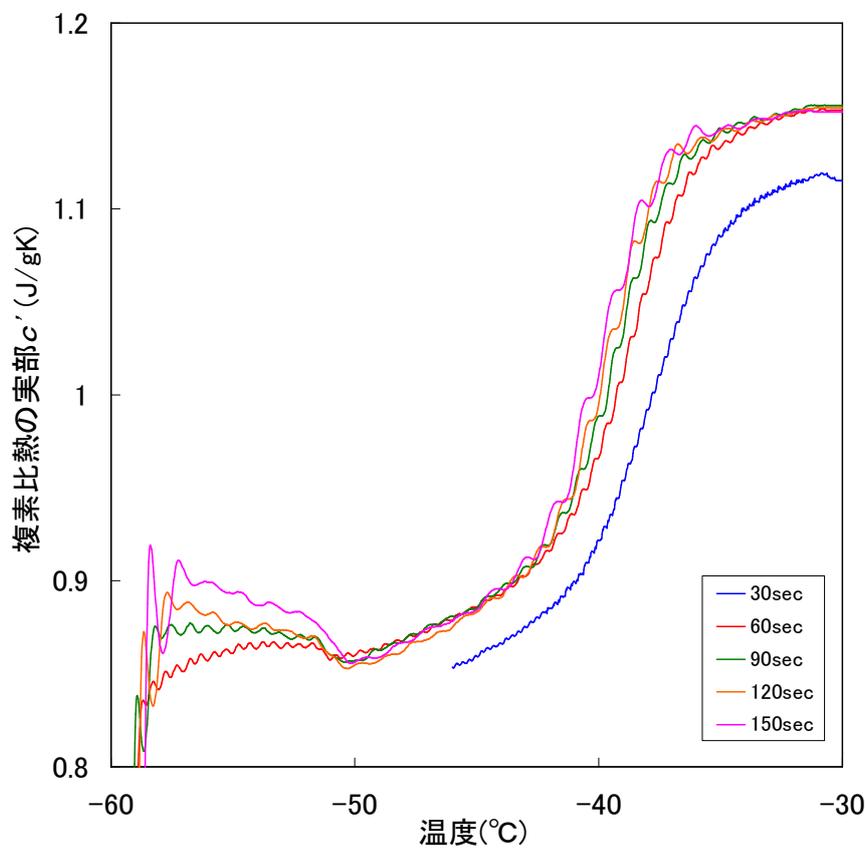


図 8.20 周期による c' の変化

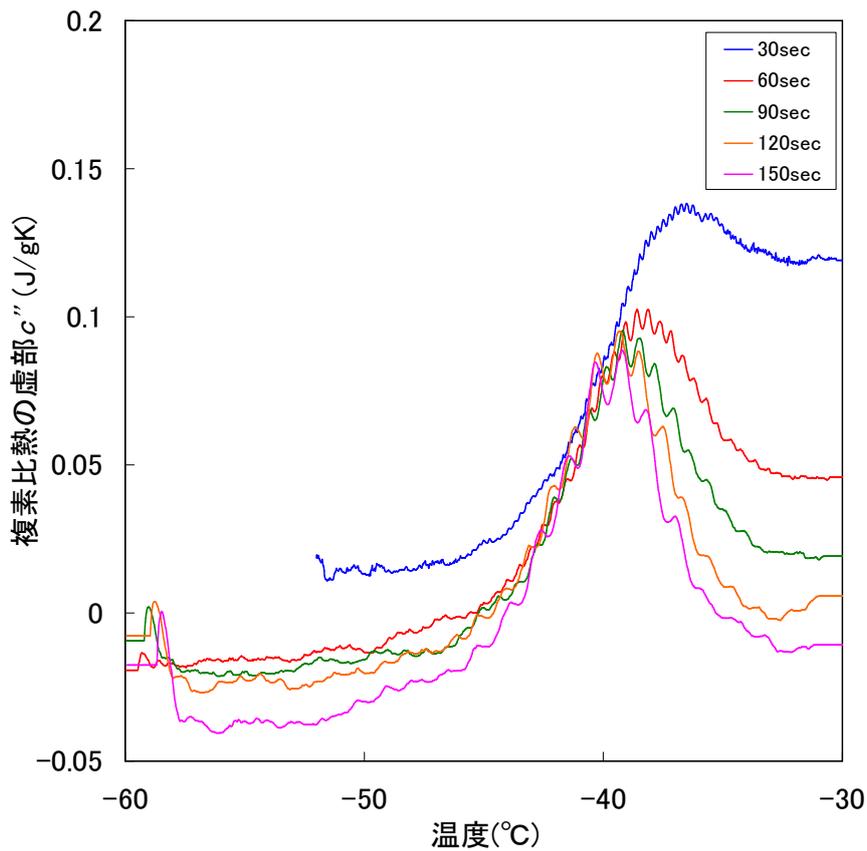


図 8.21 周期による c'' の変化

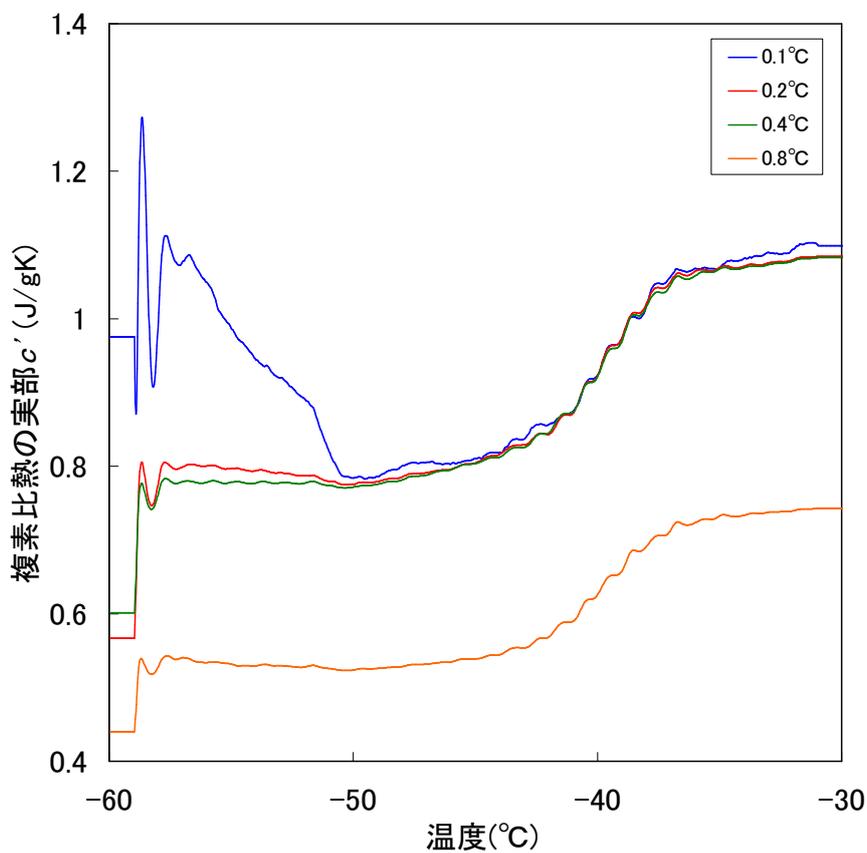


図 8.22 温度振幅による c' の変化

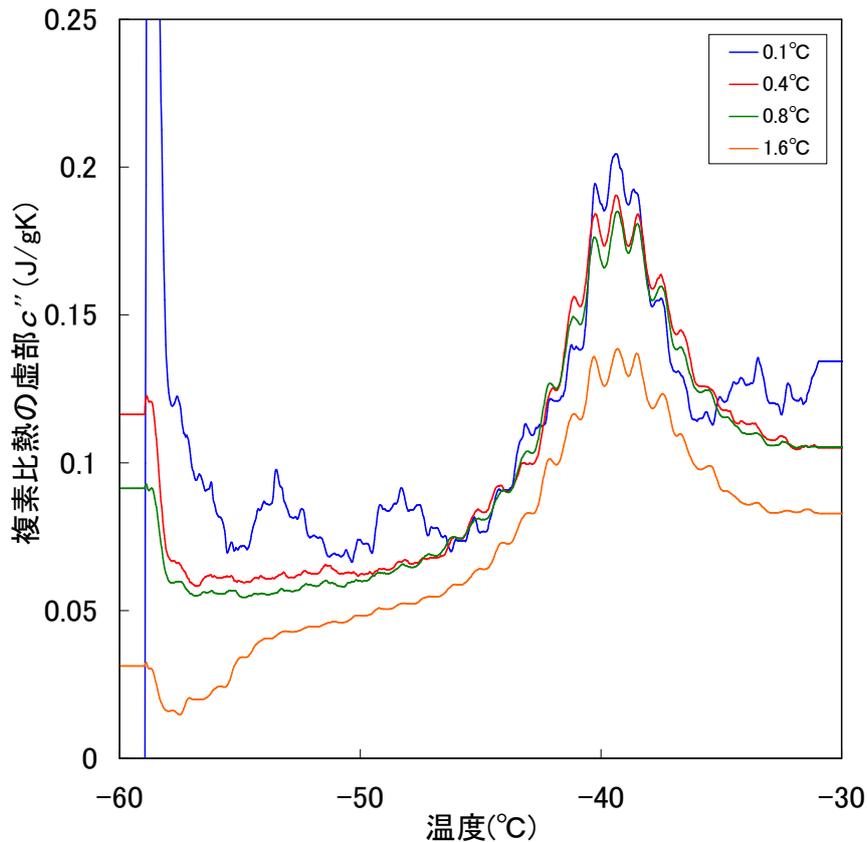


図 8.23 温度振幅による c'' の変化

①昇温速度に関する検討

図 8.18 と図 8.19 に示す様に、昇温速度が速いほど乱れは大きくなり、正確な T_g を読み取ることができなくなる。特に昇温速度が $2^\circ\text{C}/\text{min}$ を超えると急激にデータの乱れが激しくなる。これは、昇温速度が速くなることによりサンプリング数が減少するためであると考えられる。特に c'' で生じるピークの温度範囲においてデータ数が少ないと大きな乱れとなる。したがって昇温速度は遅い方が望ましいことが分かった。

しかし、昇温速度が遅いと実験時間が長くなり、液体窒素やガスの使用量が増加するという欠点がある。以上の 2 点を考慮した結果、本研究では昇温速度を $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。実験時間は長くなるが、温度範囲を T_g 付近のみに狭めることで、実験時間の短縮を行った。

②周期に関する検討

図 8.20 と図 8.21 に示す様に、周期が長いほど歪りは大きくなり、正確なピーク高さと T_g を読み取ることができなくなる。これは昇温速度に比べ周期が長く、サンプリング数が減少するためである。また周期が短くなると試料の温度を十分コントロールできなくなり、試料ないで温度の分布が生じてしまうため、正確な測定ができなくなる。本研究では T_g の周波数依存性について検討するため、周期が長いものに対応できるように、昇温速度を $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ とやや遅く設定した。また、周期については最も短いもので 42sec とした。

③温度振幅に関する検討

図 8.22 から図 8.23 に示す様に、温度振幅が大きくなってもピークの形状は変化しないが、 1.6°C と極端に大きくなると温度コントロールが難しくなり、実験結果に影響が現れる。逆に温度振幅が 0.1°C と極端に小さくなるとピーク形状と基線が安定しなくなることがわかる。以上のことから温度振幅については $0.4\sim 0.8^{\circ}\text{C}$ 程度が適度な範囲であるといえる。したがって、本研究では温度振幅を 0.5°C と設定した。

④温度プログラムの策定

本検討では、評価に適した温度プログラムを見出すことを目的とし実験を行った。この結果、温度振幅 0.5°C 、昇温速度 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ という温度プログラムが適していると考えた。また、本研究では周期を様々に変化させるが、周期の下限値を約 42sec と設定した。

以上の結果を踏まえて以後の実験を行ってゆく。

8.4 熱重量測定によるカーボンブラック配合量の測定

8.4.1 目的

ゴムの配合に関する従来の検討では、カーボンブラックの配合量が増加するとゴムの硬度が上昇するという定性的な性質を用いて、ゴムのエネルギー吸収性や初期弾性率について検討していた。さらに CRR などについての検討でも、あくまでも硬度と CRR の関連性であり、具体的なカーボンブラック配合量との関連は明らかでなかった。

このため、本節ではゴムの配合に関する検討をより定量的なものにするため、ゴムに含まれているカーボンブラック配合量を測定した。

8.4.2 実験概要

熱重量測定(Thermo Gravimetry : TG)を行うことで、ゴムに配合されているカーボンブラックの配合量を測定することができる^{8.5)}。TG は物質の温度を変化させたとき、物質の質量変化を温度の関数として測定する技法である。測定された物質の重量分率を縦軸に、温度を横軸にとってプロットしたものを TG 曲線という。ゴムの TG 曲線の例を図 8.24 に示す。図に示すように、温度が上昇していくと二回の重量減少が観測される。一回目は窒素ガス中でゴムが分解することによる重量減少であり、二回目は空气中でカーボンブラックが燃えることによる重量減少である。したがって、二回目の重量減少から試料に含まれているカーボンブラックの配合量を重量分率として算出することができる。また、この測定で最後に残る残渣は、架橋剤や増容材であるといえる^{8.5)}。

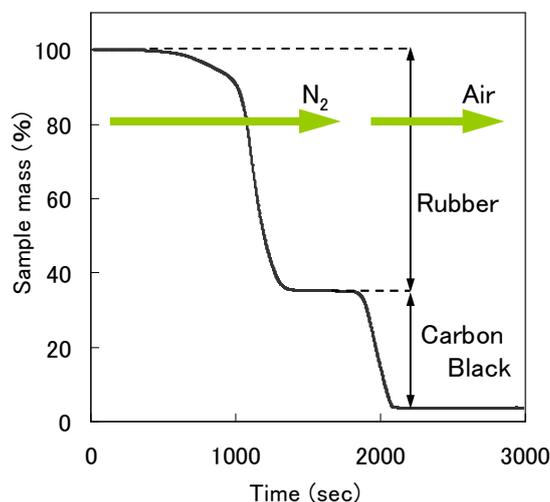


図 8.24 カーボンブラックを配合したゴムの TG 曲線

8.4.3 試料の種類、サンプリング

試料はクロロプレンゴム(CR)、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)の四種類であり、硬度が 55,65,75 に調節されたものを用いた。試料はゴムの名称に硬度を添えて、CR65 のように呼ぶことにする。さらに、カーボンブラックが配合されていないゴム

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

である CR45, NR40, IIR27 も試料に加えた。硬度はゴムに補強材として配合されるカーボンブラックの量のみで調整されており、カーボンブラックの配合量が多いほど硬度が高くなる。試料の質量は 10 mg程度とした。

8.4.4 実験条件

装置は図 8. 25 に示す島津製作所製の DTG-60A を用いた。この装置の重量分解能は 0.001mg, 測定可能な最高温度は 1500℃である。ゴムについての TG では、高分子が分解する温度である 600℃まで試料を加熱し、試料内のゴム分を分解させた。この過程は不活性ガスである窒素雰囲気中で行った。これにより、試料内のカーボンブラックの燃焼を防ぐことができる。次に、雰囲気を空気に切り替えて 1000℃まで加熱し、カーボンブラックを燃焼させた。この過程で、試料内のカーボンブラックを全て燃焼させ、重量が変化しなくなるまで過熱している。全ての過程において、加熱速度は 20(K/min)とした。



図 8. 25 島津製作所製 DTG-60A

8.4.5 実験結果

CR の TG 曲線を図 8. 26 に、NR の TG 曲線を図 8. 27 に、SBR の TG 曲線を図 8. 28 に、IIR の TG 曲線を図 8. 29 に示す。また、算出したカーボンブラック配合量と残渣量を表 8. 2 にまとめる。

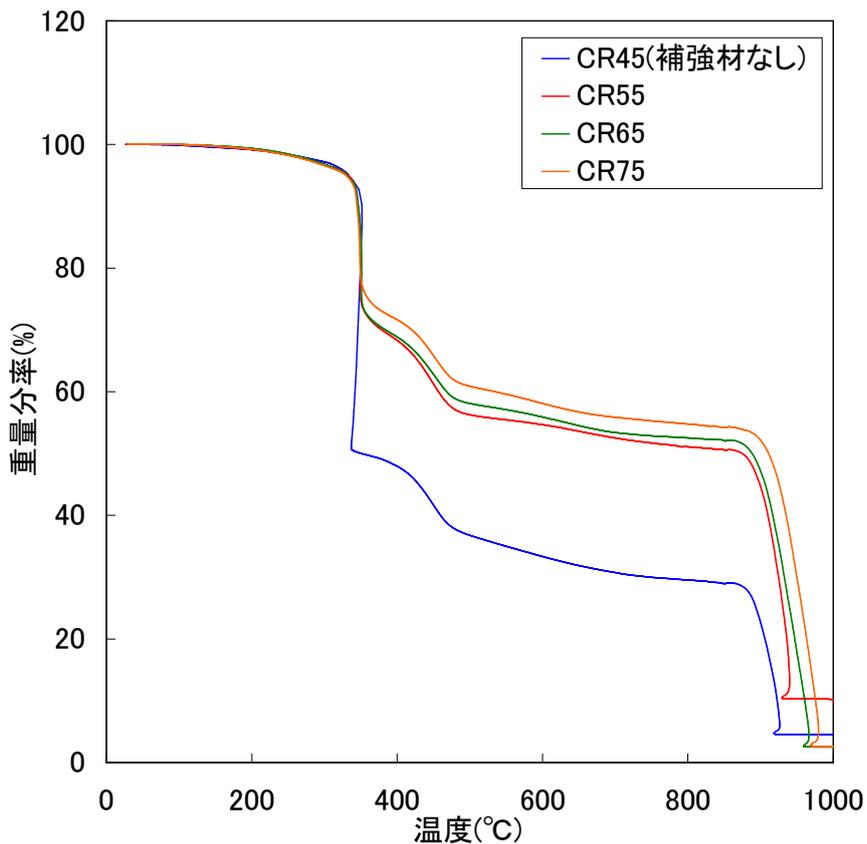


図 8.26 CR の TG 曲線

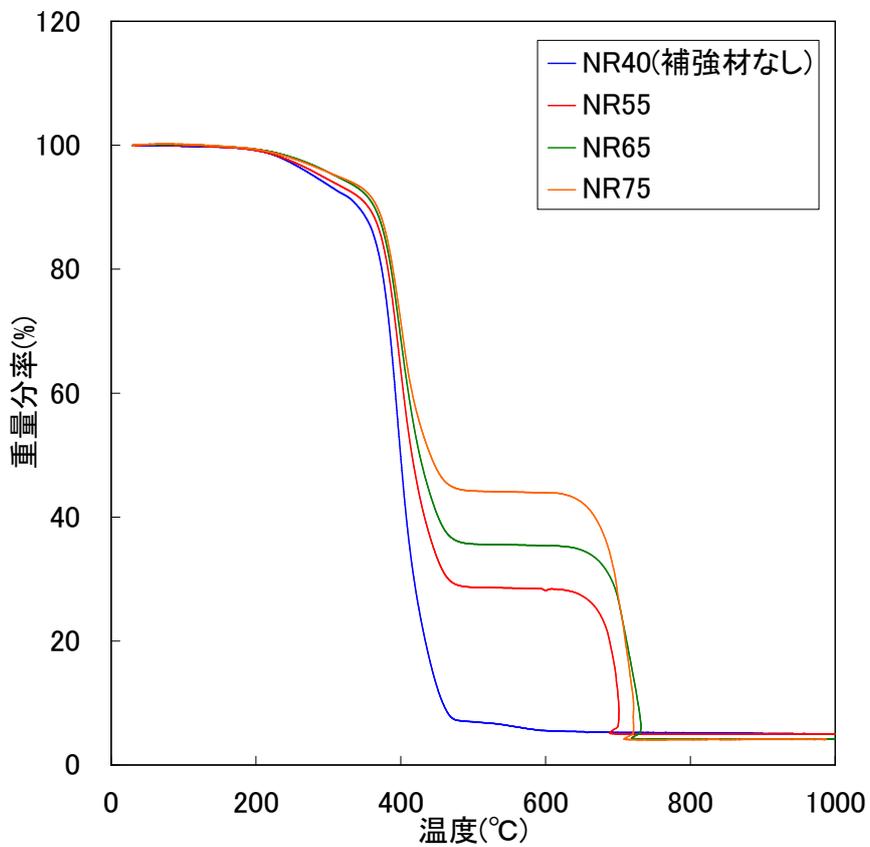


図 8.27 NR の TG 曲線

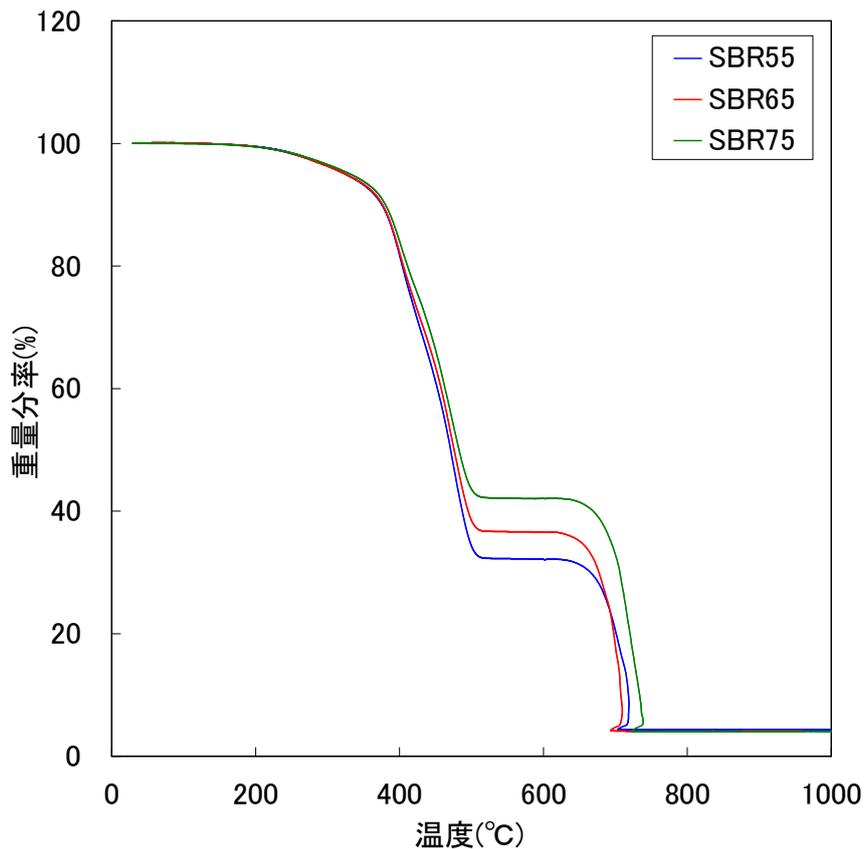


図 8.28 SBR の TG 曲線

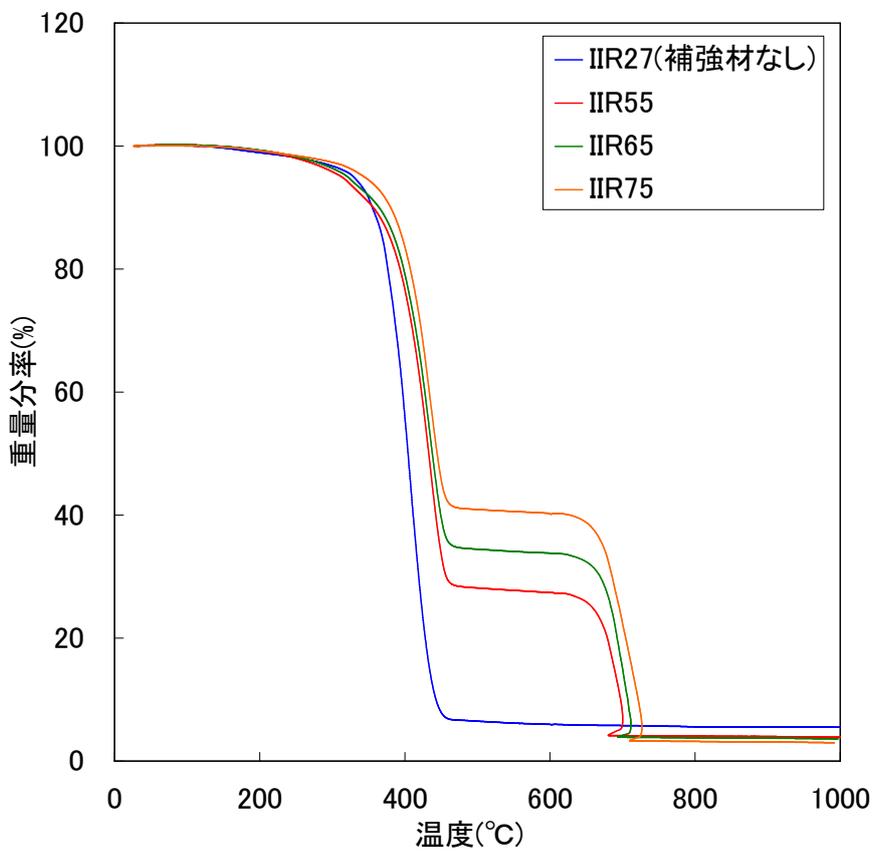


図 8.29 IIR の TG 曲線

表 8.2 カーボンブラック配合量と残渣量のまとめ

試料名	種類	硬度	引張強度 (N/mm ²)	破断ひずみ (%)	CB重量分率 (%)	残渣 (%)
CR45	CR	45	14.6	716	0.00	4.552
CR55		55	15.9	430	19.49	9.368
CR65		65	17.0	416	25.06	2.517
CR75		75	18.9	249	27.21	2.575
NR40	NR	40	19.2	769	0.00	4.995
NR55		55	22.8	657	23.00	5.041
NR65		65	23.6	509	30.98	4.197
NR75		75	18.7	300	39.60	4.061
SBR55	SBR	55	17.8	457	27.77	4.320
SBR65		65	13.8	358	32.48	4.091
SBR75		75	18.8	327	38.04	4.054
IIR27	IIR	27	1.47	740	0.00	5.514
IIR55		55	15.8	755	22.73	3.689
IIR65		65	15.1	548	29.43	3.563
IIR75		75	14.7	420	36.39	2.350

8.4.6 考察

実験結果より、本研究で試料としているゴムにはカーボンブラックが重量分率で 0%~40% 程度含まれていることが分かった。また、残渣は 2%~5% であり、これらのゴムには増容材は含まれていないので、全て架橋剤であると考えられる。

カーボンブラック配合量とゴムの硬度の関係を図 8.30 に示す。これより、カーボンブラック配合量が増えるとゴムの硬度は上昇してゆくことが分かる。しかし、この変化はゴムの種類により異なる。とくに CR では他のゴムに比べ少ないカーボンブラック配合量でも高い硬度を示す傾向が認められる。以上のことから、カーボンブラックによる補強効果は、ゴムの種類により異なると考えられる。

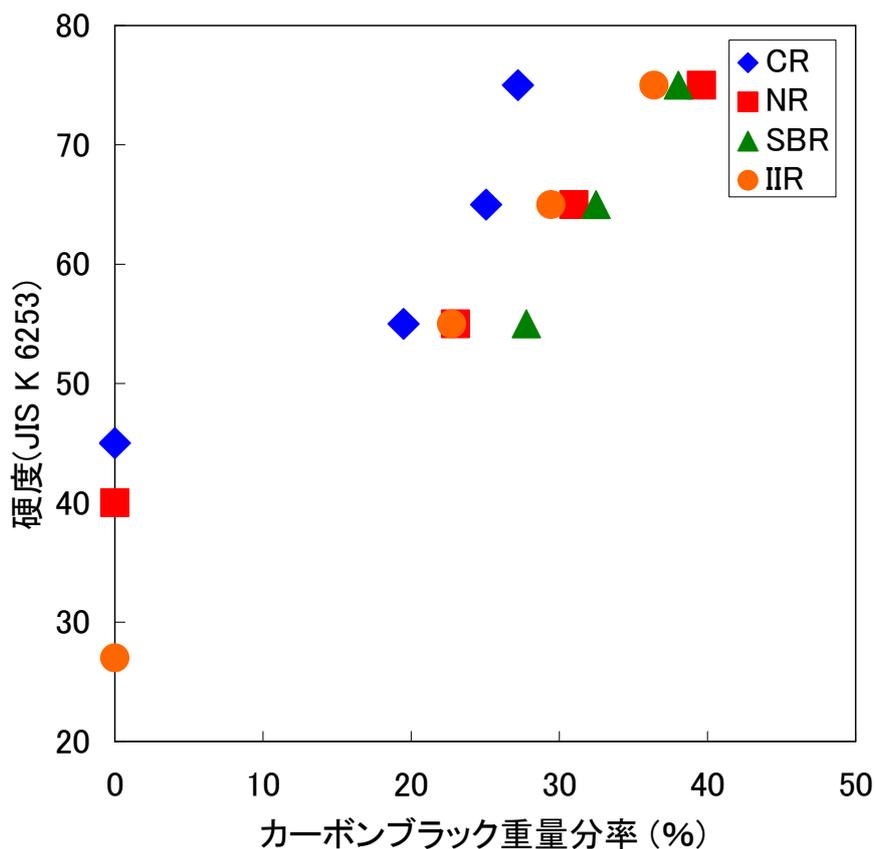


図 8.30 カーボンブラック配合量と硬度の関係

8.4.7 結論

本研究では、ゴムに対して熱重量測定を行い、補強材であるカーボンブラックの配合量を測定した。その結果を以下にまとめる。

- ①熱重量測定によりゴムのカーボンブラック配合量を測定することができた。
- ②本研究で試料に選択したゴムには、重量分率で 0～40%のカーボンブラックが配合されている。
- ③カーボンブラックの配合量が増加すると、硬度は上昇する。ただし、その変化はゴムの種類によって異なる。
- ④カーボンブラックによる補強効果は、ゴムの種類により異なる。

8.5 TMDSC によるゴムの動的比熱の測定

8.5.1 熱分析によるゴムの物性評価の概要

熱分析を用いた研究に関しては、実験概要と検討や考察を分けて述べることにした。この8.5章では実験概要について記す。各検討や考察は8.6、8.7、8.8章にまとめた。

近年、様々な高分子の動的比熱が温度変調示差走査熱量測定(TMDSC)により測定されている。特に高分子が示すガラス転移は、緩和現象を通じてその物質の微視的な挙動を理解できることから注目されている^{8.6, 8.7)}。本研究では様々なゴムに対して TMDSC を行い、ガラス転移領域における動的比熱を測定した。測定された動的比熱より、複素比熱と正接損失 $\tan\delta$ を求め、ガラス転移温度 T_g を決定した。これら複素比熱とガラス転移温度 T_g を用いて以下に示す二つの内容について検証した。

①ガラス転移温度の周波数依存性と Fragility に関する検討

②TMDSC によるゴムの協同運動領域(CRR)の評価

③熱的測定による物性と力学的測定による物性の関連性に関する検討

①については8.6章において、②については8.7章において、③については8.8章において目的などを踏まえ、より詳しく述べる。

8.5.2 実験概要

本研究では、TMDSC によりカーボンブラックの配合量が異なるゴムと、圧力が作用しているゴムについて、ガラス転移温度付近における動的比熱を測定した。さらに動的比熱から複素比熱や $\tan\delta$ を求め、ガラス転移温度 T_g を決定した。

また、様々な周期で TMDSC を行い、複素比熱や T_g の周波数依存性を測定した。自作した圧縮パンを用いることで、圧力が作用しているもとの TMDSC を行った。これにより複素比熱や T_g の圧力依存性についても測定した。

8.5.3 試料の種類と配合

試料はクロロプレンゴム(CR)、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)の四種類である。各ゴムの分子構造^{8.8)}を図8.31に示す。試料はカーボンブラックの配合量により硬度が55,65,75に調節されたものを用いた。試料はゴムの名称に硬度を添えて、CR65のように呼ぶことにする。上記の試料の他に、カーボンブラックが配合されていない試料であるCR45, NR40, IIR27も試料に加えた。これら、試料の名称、ゴムの種類、繰返し単位の分子量^{8.9)}、ゴムのみの密度、JISK6253による硬度^{8.10)}、JISK6251による破断強度と破断ひずみ^{8.10)}

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

を表 8.3 にまとめる. 試料形状とサイズは, 図 8.32 に示すような厚さ約 0.5 mm, 直径 5.2 mm の円盤状であり, 質量は 15 mg程度とした.

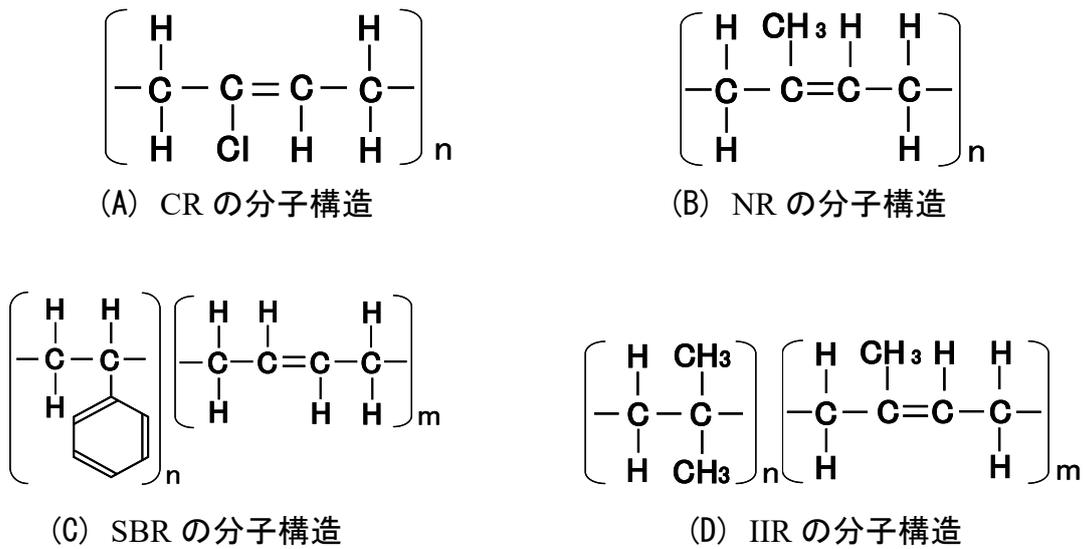


図 8.31 各ゴムの分子構造

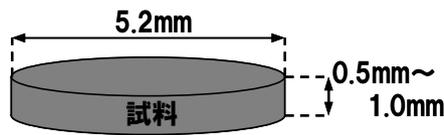


図 8.32 試料の形状とサイズ

表8.3 各試料の物性値 (硬度 : JISK6253、破断強度と破断ひずみ : JISK6251) ^{8.9, 8.10)}

試料名	種類	分子量 (g/mol)	ゴムの密度 (g/cm ³)	硬度	カーボンブラック重量分率 (%)
CR45	CR	88.5	1.262	45	0.00
CR55				55	19.49
CR65				65	25.06
CR75				75	27.21
NR40	NR	68.1	0.923	40	0.00
NR55				55	23.00
NR65				65	30.98
NR75				75	39.60
SBR55	SBR	158.2	0.787	55	27.77
SBR65				65	32.48
SBR75				75	38.04
IIR27	IIR	124.2	0.825	27	0.00
IIR55				55	22.73
IIR65				65	29.43
IIR75				75	36.39

8.5.4 実験装置

測定に用いた DSC は図 8.33 と図 8.34 に示す METTLER TOLEDO 社製 DSC822^o/400 である。CR についての測定では、CR のガラス転移温度が約-40^oC であることから^{8.8)}、測定を行う温度範囲は-60^oC~-20^oC とした。このため、-65^oC まで冷却可能な電気冷却機付の DSC (図 8.35) を用いた。NR、SBR、IIR についての測定では、これらのゴムのガラス転移温度が-70^oC~-60^oC と低温であることから^{8.8)}、測定を行う温度範囲は-100^oC~-40^oC とした。このため、電気冷却機では不十分であり、液体窒素による冷却システムを有する DSC を用いた(図 8.36)。



図 8.33 DSC822^o/400

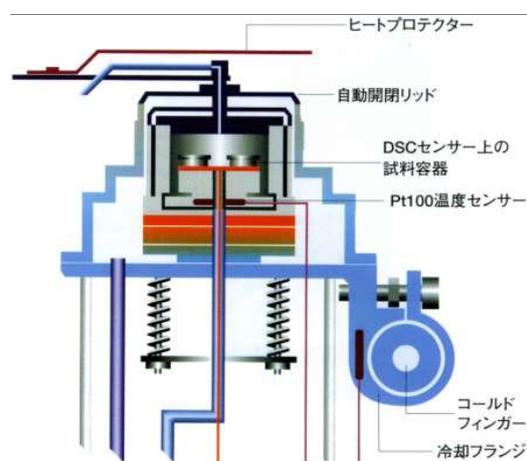


図 8.34 DSC822^o/400 の構造^{8.11)}



図 8.35 DSC822^o/400 (電気冷却機)



図 8.36 DSC822^o/400 (液体窒素冷却システム)

8.5.5 圧縮パン

圧力下のゴムについて TMDSC を行うために、圧縮パンを自作した。自作した圧縮パンの構成と原理を図 8.37 に、写真を図 8.38 に示す。これはネジを締めることで板の間隔を狭め、試料

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

に圧力を作用させるものである。板は6mm×6mmの正方形であり、厚さは0.5mm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、圧縮試験により求めたゴムの圧縮応力-圧縮ひずみ曲線(図8.39)に外挿して求めた。なお、本研究で使用している圧縮パンにより試料に与えることのできる最大圧力は、約5.5MPaである。

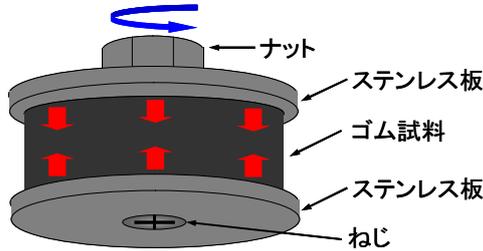


図 8.37 圧縮パンの構成と原理



図 8.38 圧縮パンの写真

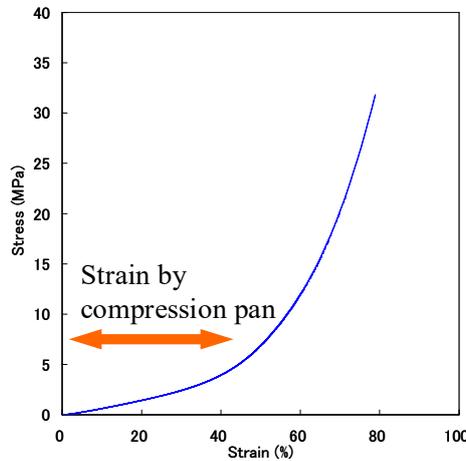


図 8.39 ゴムの圧縮応力-圧縮ひずみ関係

8.5.6 実験条件

①通常の TMDSC

CR についての測定では、温度プログラムを温度振幅 0.5K, 昇温速度 0.2K/min, 温度範囲は 213K~253K(-60~-20°C), 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 0.5K, 昇温速度 0.2K/min, 温度範囲は 173K~233K(-100~-40°C), 周期は 120sec とした。

②圧縮下での TMDSC

圧縮下での TMDSC の試料には CR45 と CR65 の二つを選択した。圧縮パンの熱容量が大きいので、温度プログラムは 0.5K, 昇温速度 0.2K/min, 温度範囲は 213K~253K(-60~-20°C), 周期は 180,240,300sec とした。

8.5.7 実験結果

CR45 について、周期 600sec で TMDSC を行った際の実験結果を図 8.40 に示す。図のように、

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

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。Schick^{8.6)} によれば、 c'' のピーク温度は TMDSC の昇温速度により変化しない。このため、本研究では c'' のピーク温度をガラス転移温度 T_g と定義した。また、 $\tan\delta$ もガラス転移領域においてピークとなる。 $\tan\delta$ について、図 8.41 のように低温部の基線からのピークの高さを $\tan\delta_{\max}$ と定義する。 $\tan\delta_{\max}$ は T_g における振動エネルギー吸収性の指標となる。CR65、NR65、SBR65、IIR65 について TMDSC を周期 120sec で行って得られた複素比熱を、それぞれ図 8.42、図 8.43、図 8.44、図 8.45 に示す。

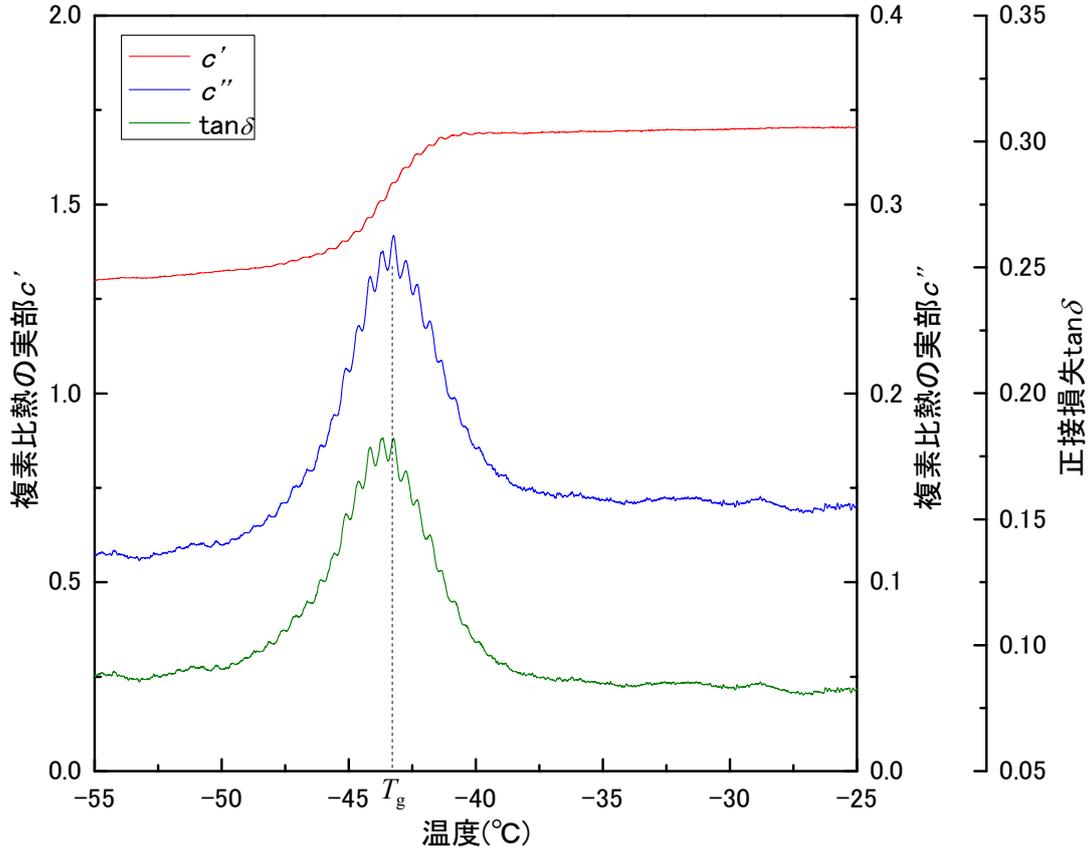


図 8.40 動的ガラス転移温度の周波数依存性(CR、周期 600sec)

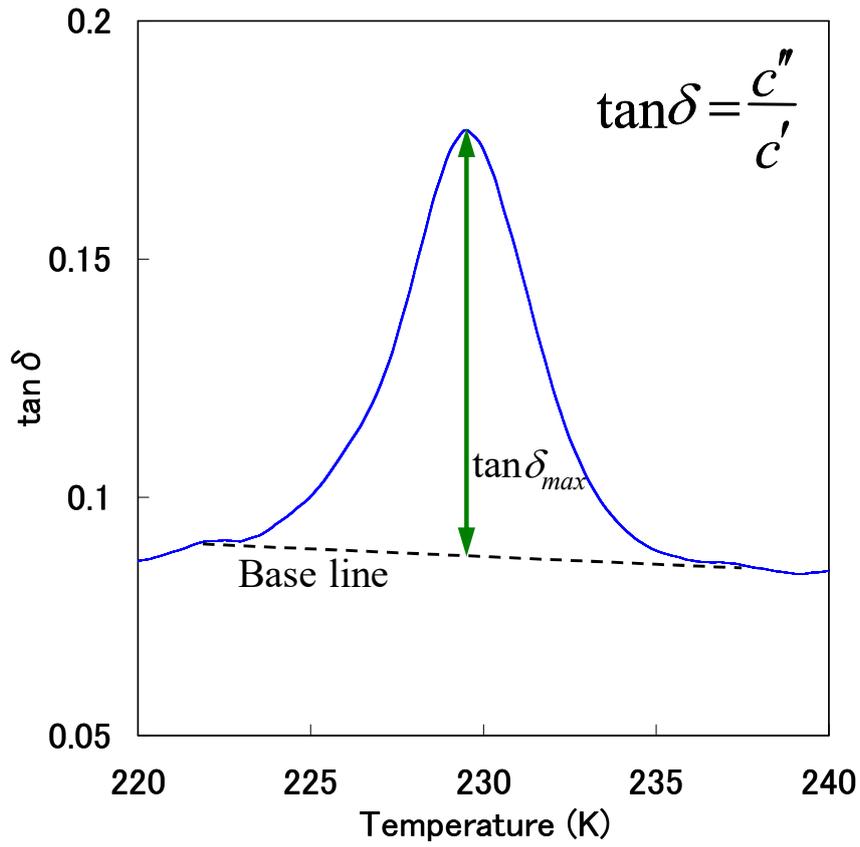


図 8.41 $\tan \delta$ のピーク高さ $\tan \delta_{max}$

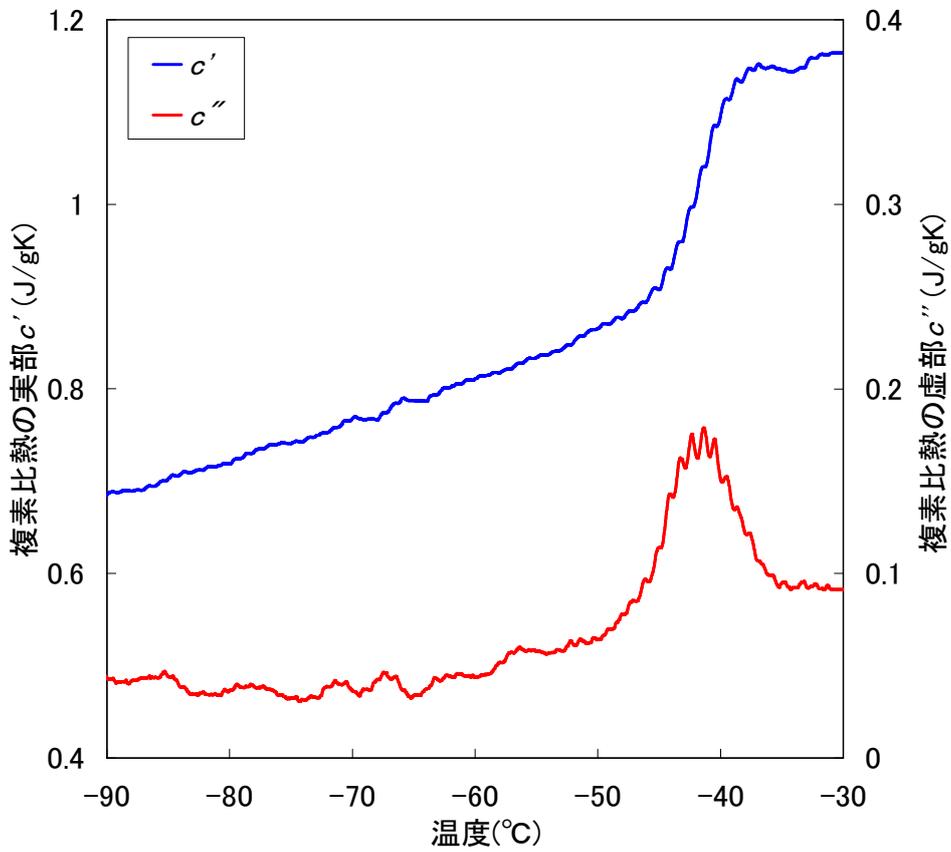


図 8.42 ガラス転移領域における CR の複素比熱(120sec)

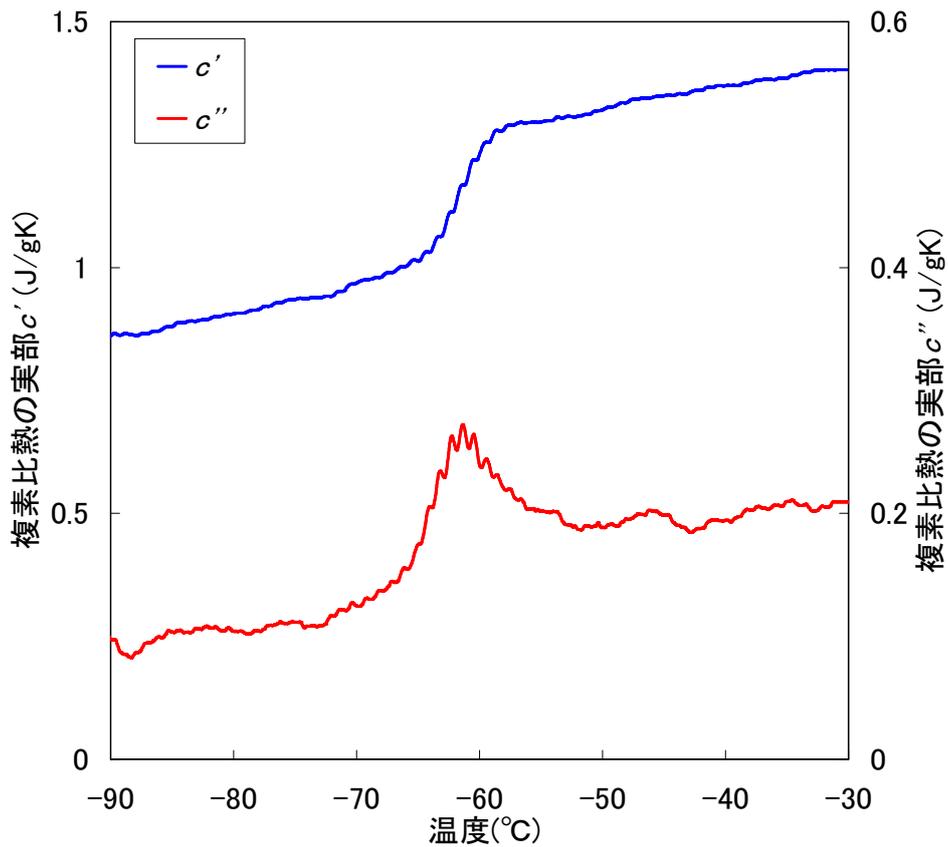


図 8.43 ガラス転移領域における NR の複素比熱(120sec)

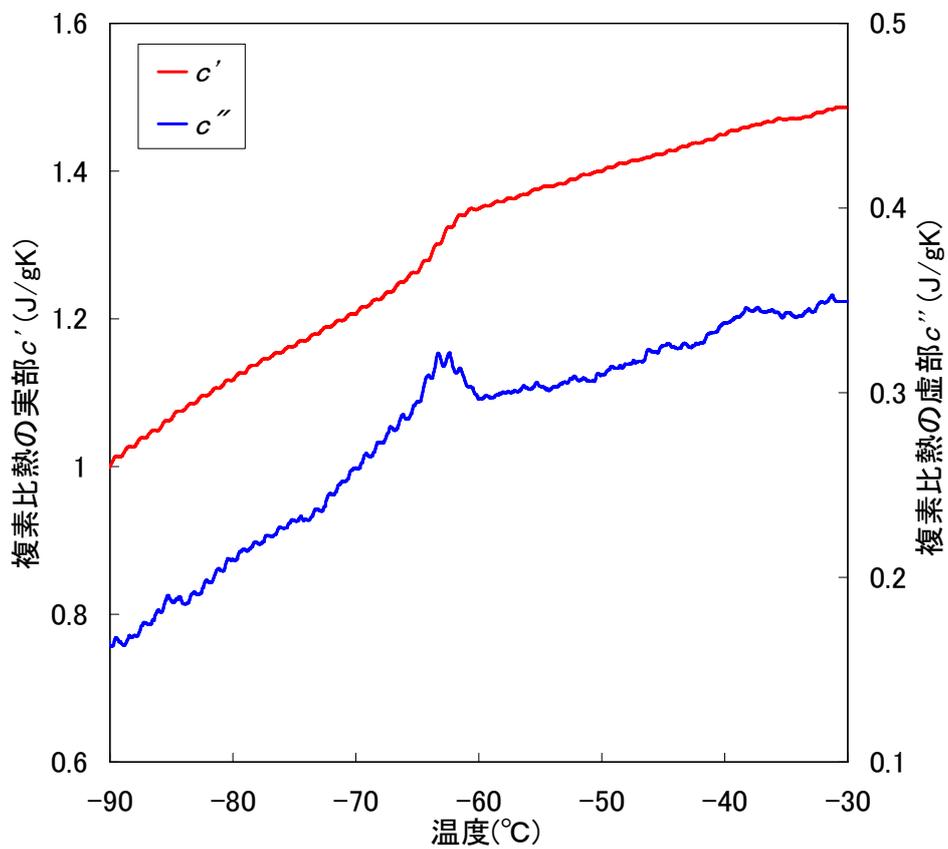


図 8.44 ガラス転移領域における SBR の複素比熱(120sec)

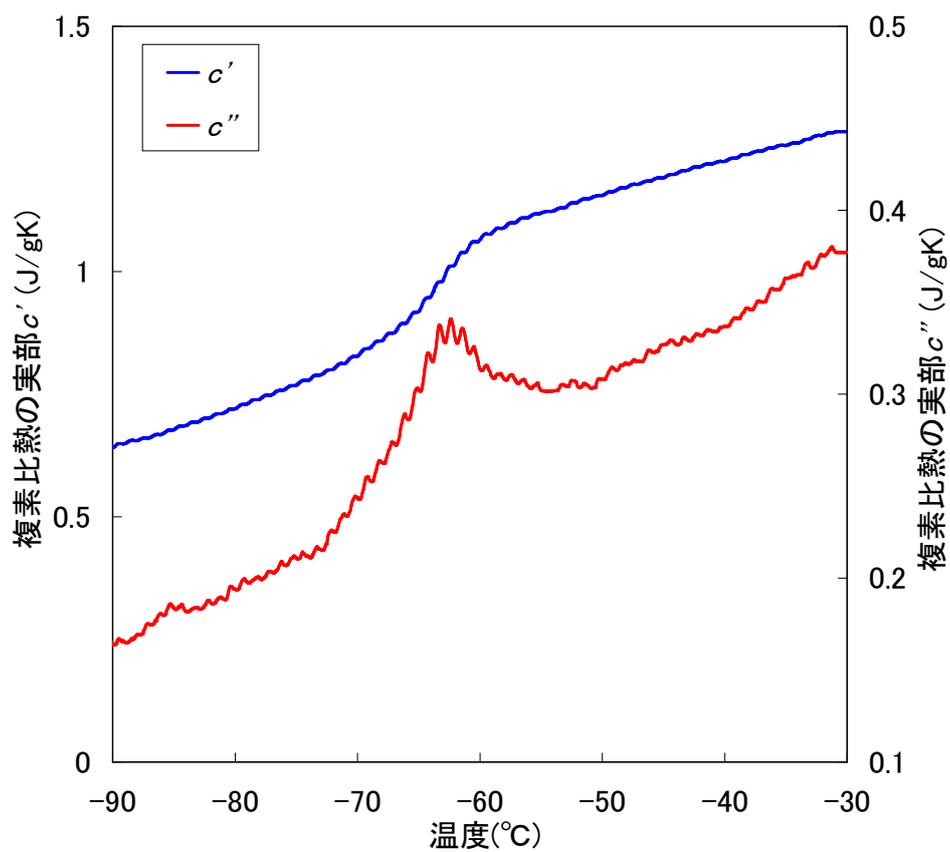


図 8.45 ガラス転移領域における IIR の複素比熱(120sec)

8.6 ガラス転移温度の周波数依存性と Fragility

8.6.1 目的

8.6 章ではガラス転移温度 T_g の周波数依存性と Fragility について検討した。

まず T_g の周波数依存性を Arrhenius Plot することで、ゴムの粘度の温度依存性は Arrhenius 型なのか、非 Arrhenius 型なのか知ることができる。さらに、Arrhenius Plot を非 Arrhenius 型の温度依存性を表す式である Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse 式(VFTH 式)^{8.6)}によりフィットした。この式でフィットすることができれば、粘度は T_g で急激に大きくなるように振る舞い、動的不均一構造や協同運動領域(CRR)が存在する証拠となる。 T_g の周波数依存性に関する検討の目的はこのような協同運動性の証拠をつかむことである。

次に、粘度の温度依存性がどれくらい急激かを現す Fragility という物性量を評価した。この Fragility を用いることで、ガラスやゴムなど過冷却液体の分類を行った。Fragility に関する検討の目的は、過冷却液体の分類を通してゴムと他の材料の力学物性を比較することである。

8.6.2 ガラス転移温度の周波数依存性

クロロプレンゴム(CR)について周期 60sec, 120sec, 180sec で TMDSC を行い、測定されたガラス転移領域での複素比熱を図 8.46 に示す。この実験結果から、 T_g には周波数依存性があり、周波数(1/周期)が高くなると T_g は高温側に、周波数が低くなると T_g は低温側に移動することがわかる。これは、周波数を上昇させることが、温度を下げたのと同様の効果をもたらすことを意味しており、温度-時間-圧力換算則^{8.12)}、あるいは温度-時間-圧力重ね合わせの原理(Principle of Time Temperature Pressure Superposition : TTPS)^{8.12)}による記述と一致する。

CR に関する全ての実験結果から T_g を読み取り、 $\log \omega$ と $1000/T_g$ の関係として Arrhenius Plot したものを図 8.47 に示す。これによると T_g の周波数依存性はゴムの種類と配合により変化し、Arrhenius Plot が曲線的な非 Arrhenius 型の周波数依存性^{8.6)}であることが分かる。

さらに、圧力を作用させたゴムの Arrhenius Plot を図 8.48 に示す。これによると圧力を作用させると T_g が高温側に移動し T_g の周波数依存性そのものが変化することがわかる。圧力によるこのような変化も、温度-時間-圧力換算則に当てはまる。温度-時間-圧力換算則における時間、周波数、温度、圧力の関係性を図 8.49 にまとめる。

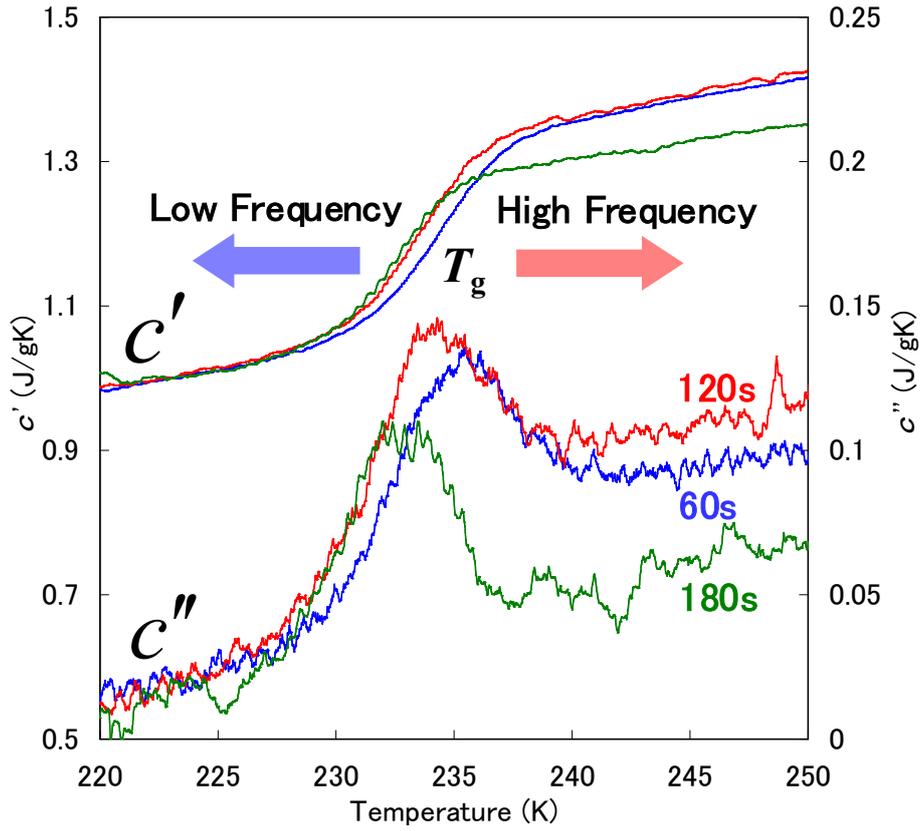


図 8.46 CR の複素比熱の周波数依存性

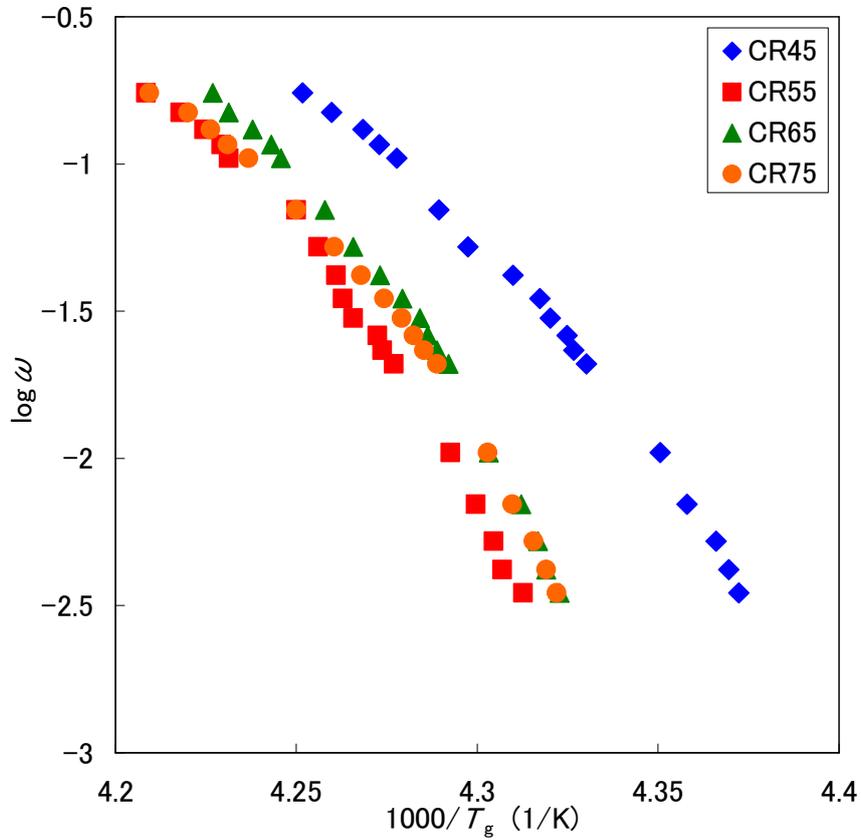


図 8.47 CR の T_g に関する Arrhenius Plot

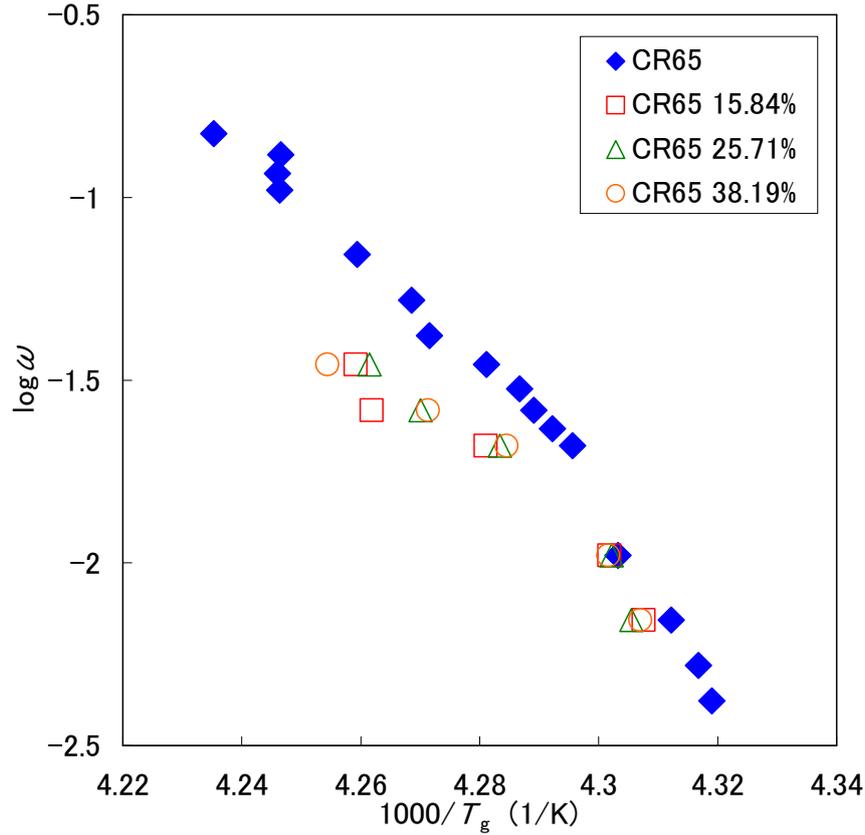


図 8.48 圧力による T_g の周波数依存性の変化

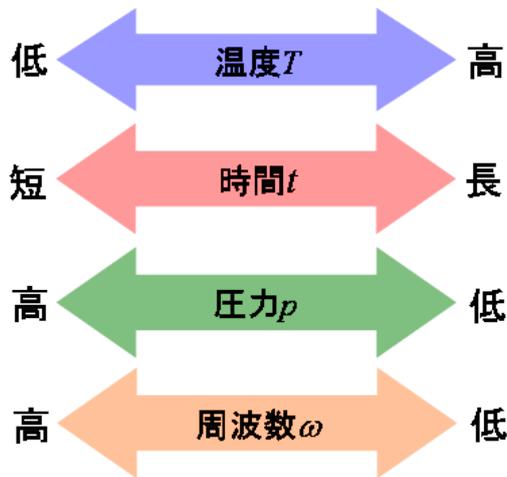


図 8.49 温度-時間-圧力換算則における温度, 周波数, 圧力の関係^{8.12)}

8.6.3 ガラス転移温度の周波数依存性に関する考察

特定の温度(ここではガラス転移温度 T_g)の周波数依存性を記述する式として, 以下に示す非 Arrhenius 型の Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse 式(VFTH 式)^{8.6)}がある.

$$\log \omega = A + \frac{B}{T - T_{\infty}} \quad \text{式 8.32}$$

ここで、 ω は角周波数、 A は定数、 B は見かけの活性化エネルギー、 T は特定の温度(ガラス転移温度 T_g)、 T_{∞} は Vogel 温度と呼ばれ、粘度が無限大になる温度である。CR の T_g の周波数依存性について、 A 、 B 、 T_{∞} をパラメータとして VFTH 式によりフィットしたところ、**図 8.50** に示すように良くフィットすることができた。この結果は Weyer, Schick ら^{8.6,8.13)}がゴムと同じ高分子であるポリスチレン(PS)とポリカーボネート(PC)について行った検討と同様の結果である。以上の検討から、ゴムの T_g の周波数依存性は非アレニウス型であり、このことが動的不均一構造や協同運動領域(CRR)の存在を示す証拠となる。フィットにより求めた A 、 B 、 T_{∞} の値を**表 8.4**に示す。また、カーボンブラック配合量の関係として**図 8.51**のようにプロットすると、カーボンブラックの増加に伴い A は減少し、 B はカーボンブラックが配合されることで大きくなること分かる。したがって、これら二つの値は配合剤まで含めた材料に固有の値であると考えられる。一方、 T_{∞} はカーボンブラックの配合量に関わらず一定である。したがって、 T_{∞} は原料ゴムの種類だけで決定される値であると考えられる。

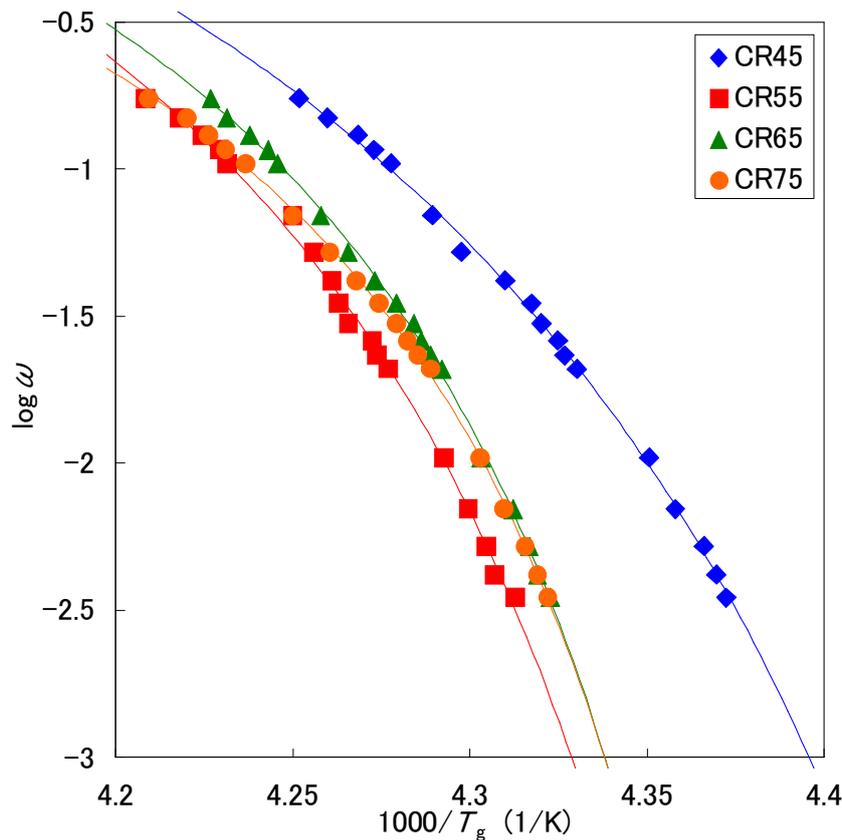


図 8.50 CR の T_g の周波数依存性に対するフィット結果

表 8.4 フィットにより求めた VFTH パラメータ(A , B , T_{∞})

試料名	CR45	CR55	CR65	CR75
カーボンブラック重量分率(%)	0	19.486	25.056	27.207
VFTHパラメータ A	2.138	3.195	3.197	3.184
VFTHパラメータ B	-51.09	-73.53	-75.54	-77.36
Vogel温度 T_{∞}	216.37	218.28	217.02	217.52

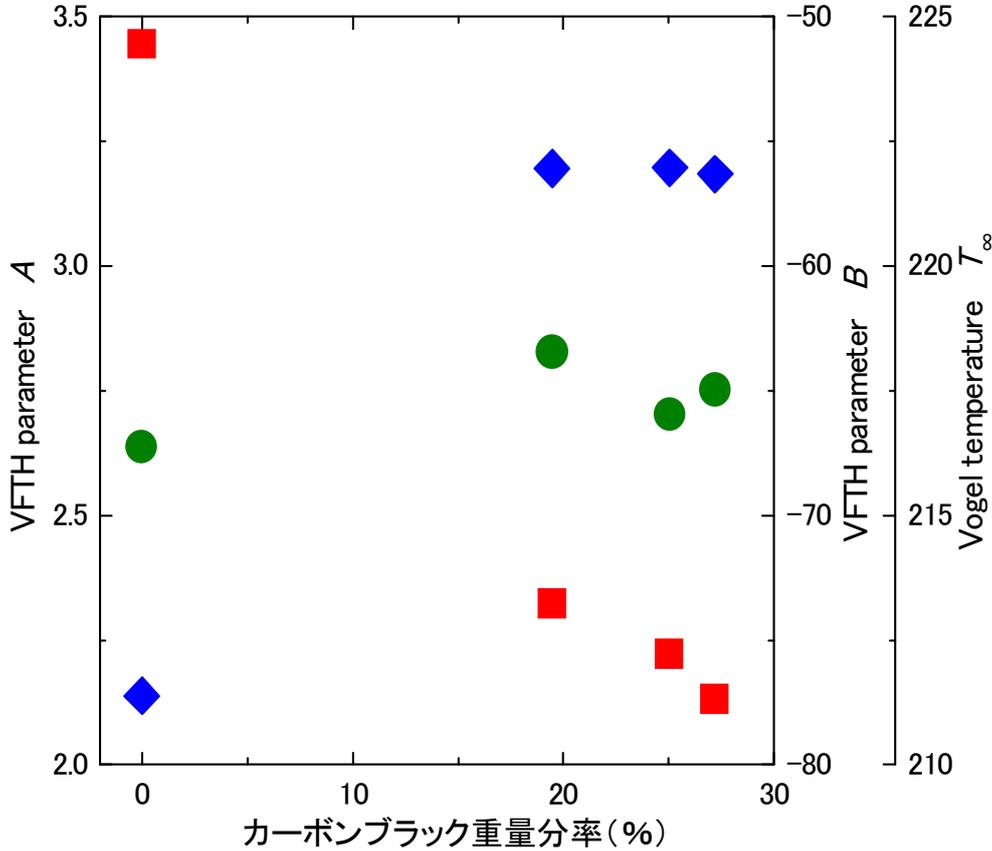


図 8.51 カーボンブラック配合量による VFTH パラメータ (A , B , T_{∞}) の変化

8.6.4 ガラス転移温度の周波数依存性に関するまとめ

ガラス転移温度の周波数依存性について検討した結果を以下にまとめる。

- ①ゴムのガラス転移温度 T_g には周波数依存性があり，温度-時間-圧力換算則に従う。
- ②ゴムの T_g の周波数依存性は Arrhenius plot が曲線的な非 Arrhenius 型であり，これは付近において粘度が急激に上昇することを意味する。
- ③ゴムの T_g の周波数依存性は非 Arrhenius 型であることから，動的不均一構造や協同運動領域(CRR)が存在する。
- ④ゴムの T_g の周波数依存性はゴムの配合により変化する。
- ⑤ゴムの T_g の周波数依存性は VFTH 式により記述できる。
- ⑥VFTH 式中のパラメータに注目すると， A と B はカーボンブラック配合量に依存し，Vogel 温度 T_{∞} はカーボンブラック配合量に依存しない。

8.6.5 Fragility を用いた過冷却液体の分類

液体をある条件下で冷却してゆくと融点以下でも結晶化しない過冷却液体(Super Cooled Liquid)を経て、非晶の凍結固体であるガラスとなる。この過冷却液体とガラスのとの間の状態変化がガラス転移となる。液体に比べ分子の運動性が低いため流動が非常に遅く、どちらも非晶であるという観点から、高分子も過冷却液体に分類される。ガラスは融点以上で溶けているものを急速に冷却することで分子が非晶のまま凍結されており、ゴムなどの高分子も冷却すれば同様の挙動となる。

Angell^{8.14)}は高分子やガラスなどの過冷却液体について、様々な温度で粘度 η を測定し、**図 8.52**のように T_g で規格化した温度 T/T_g の逆数と $\log\eta$ の関係としてプロットした。このプロットを Angell Plot と呼び、横軸のゼロは $T = \infty$ 、1 は $T=T_g$ に対応している。また、図中の曲線の勾配は流動の活性化エネルギー ΔE に相当する。

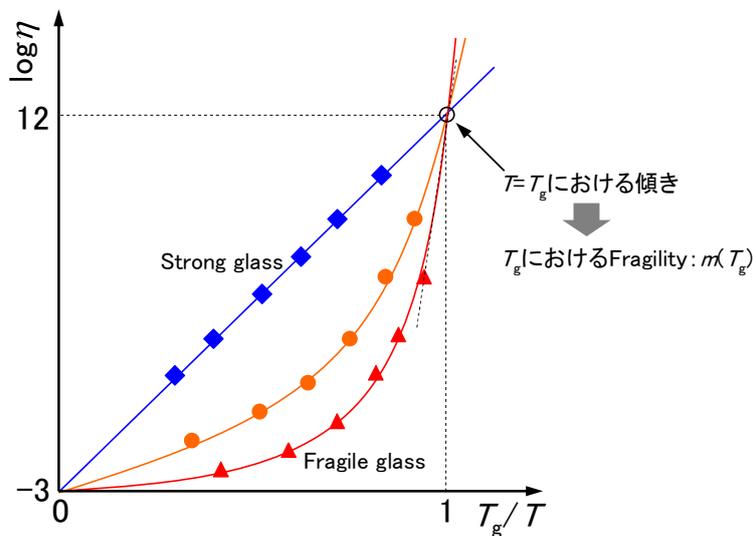


図 8.52 Angell Plot と過冷却液体の分類

図 8.52 中の青い直線は粘度の温度依存性が Arrhenius 型の $\exp(\Delta E/kT)$ であり、温度に無関係に一定の流動の活性化エネルギー ΔE を持っている。これは、ガラス中に局所的な架橋点があり、その架橋点が切れながら変形していくことに対応していると考えられる。このタイプの過冷却液体を **Strong** ガラス(強いガラス)と呼び、流動の活性化エネルギーが一定であるため、温度が低下するにつれて徐々に硬くなる過冷却液体である^{8.15)}。代表的な **Strong** ガラスとしては、シリカゲル(SiO_2)や無機ガラスなどがある。一方、オレンジ色や赤色で示した曲線は、高温では勾配が緩やかであるが、低温になると勾配が急になってくる。すなわち、曲線の折れ曲がり部が

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

ら流動の活性化エネルギーが急激に増大する。これは、協同運動性(Cooperativity)により記述され、温度の低下と共に協同運動領域(CRR)が急激に増大する結果、流動の活性化エネルギーが大きくなると考えられる。このタイプの過冷却液体を **Fragile** ガラス(弱いガラス)と呼ぶ^{8.15)}。**Fragile** ガラスは温度が変化すると流動の活性化エネルギーが変化し、温度が T_g に近づくにつれて急激に硬くなる過冷却液体である。代表的な **Fragile** ガラスとしてはゴムやポリプロピレンなどの非晶性高分子がある。以上の解説の中で、**Strong** と **Fragile** という言葉が登場するが、土木分野で一般的な脆性(**Fragile**)と靱性・延性(**Ductile**)とは異なる概念なので注意が必要である。このような工学的な材料の性質である脆性(**Fragile**)や靱性・延性(**Ductile**)と常温で **Strong** ガラスと **Fragile** ガラスが示す力学的な挙動を対応させると以下のとおりとなる。

Strong ガラス ⇒ 硬い ⇒ 常温では脆性(**Fragile**) ⇒ 変形量小
Fragile ガラス ⇒ 軟らかい ⇒ 常温では靱性(**Ductile**) ⇒ 変形量大

また、 $T_g/T=1$ の点、つまり $T=T_g$ における曲線の勾配を、過冷却液体を特徴付ける無次元パラメータとして T_g における **Fragility**^{8.14)}と呼ぶ。 T_g における **Fragility** の値である $m(T_g)$ は **Fragile** の度合いを表す指標であり、 $m(T_g)$ は次式で表される^{8.15)}。

$$m(T_g) = \frac{\Delta E}{RT_g} \tag{式 8.33}$$

ここで、 ΔE は流動の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T_g はガラス転移温度である。また、Ngai らは **Angell plot** から $m(T_g)$ を以下の式で定義した^{8.16)}。

$$m(T_g) = \left. \frac{d \log \eta}{d \ln(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \tag{式 8.34}$$

さらに **Donth**^{8.17)}によれば、式 8.34 は次式のように変形できる。

$$m(T_g) = - \frac{d \log \eta}{d \ln T} \tag{式 8.35}$$

ここで式に示す粘度に関する **Vogel-Fulcher-Tammann 式(VFT 式)**^{8.17)}を導入する。

$$\log \frac{\eta}{\eta_\infty} = \frac{B}{T_g - T_\infty} \tag{式 8.36}$$

式 8.35 と式 8.36 より $m(T_g)$ は次の式で表される。

$$m(T_g) = \frac{BT_g}{(T_g - T_\infty)^2} \tag{式 8.37}$$

さらに、この式に **VFT 式**を代入すると、以下の式となる。

$$m(T_g) = \frac{T_g}{T_g - T_\infty} \log \frac{\eta(T_g)}{\eta_\infty} \tag{式 8.38}$$

ここで、 $\eta(T_g)$ は T_g における粘度であり、 η_∞ は $T=\infty$ のときの粘度である。さらに、上式の右辺の

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動
 常用対数部分は次式のようになる.

$$\log \frac{\eta(T_g)}{\eta_\infty} = \log \eta(T_g) - \log \eta_\infty \quad \text{式 8.39}$$

そして、図 8.52 より明らかなように、 T_g おける粘度はほぼ 10^{12} poise、 $T = \infty$ のときの粘度はほぼ 10^{-3} poise なので、式の右辺の常用対数部分は次のようになる.

$$\log \frac{\eta(T_g)}{\eta_\infty} \approx 12 - (-3) = 15 \quad \text{式 8.40}$$

したがって、 T_g における Fragility $m(T_g)$ は次式により概算できる^{8.17)}.

$$m(T_g) \approx 15 \frac{T_g}{T_g - T_\infty} \quad \text{式 8.41}$$

ここで、 T_g はガラス転移温度、 T_∞ は Vogel 温度である。また、温度 T における Fragility $m(T)$ は次式で表される^{8.17)}.

$$m(T) \approx 15 \frac{T}{T - T_\infty} \quad \text{式 8.42}$$

8.6.6 クロロプレンゴムの Fragility の算定

クロロプレンゴム(CR)の T_g の周波数依存性について VFTH 式でフィットすることにより、Vogel 温度 T_∞ を求めることができた。この T_∞ と式 8.41 を用いて T_g における Fragility $m(T_g)$ を算出した。その結果を図 8.53 に示す。さらに式 8.42 により Fragility $m(T)$ の周波数依存性と温度依存性を算出した。その結果を図 8.54 と図 8.55 に示す。

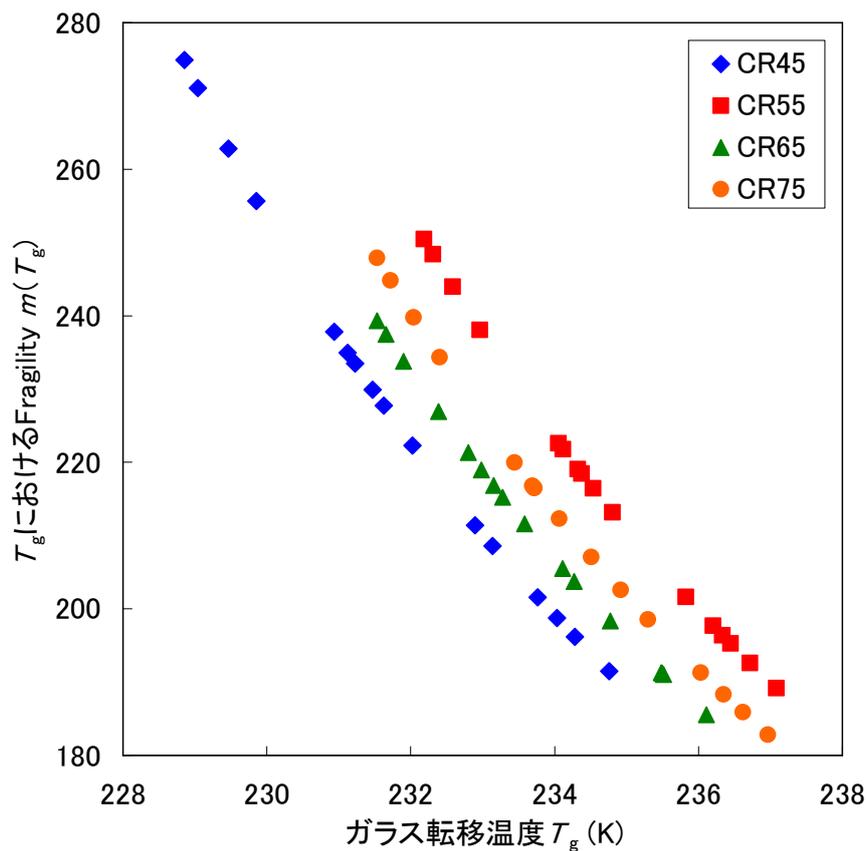


図 8.53 T_g における Fragility $m(T_g)$

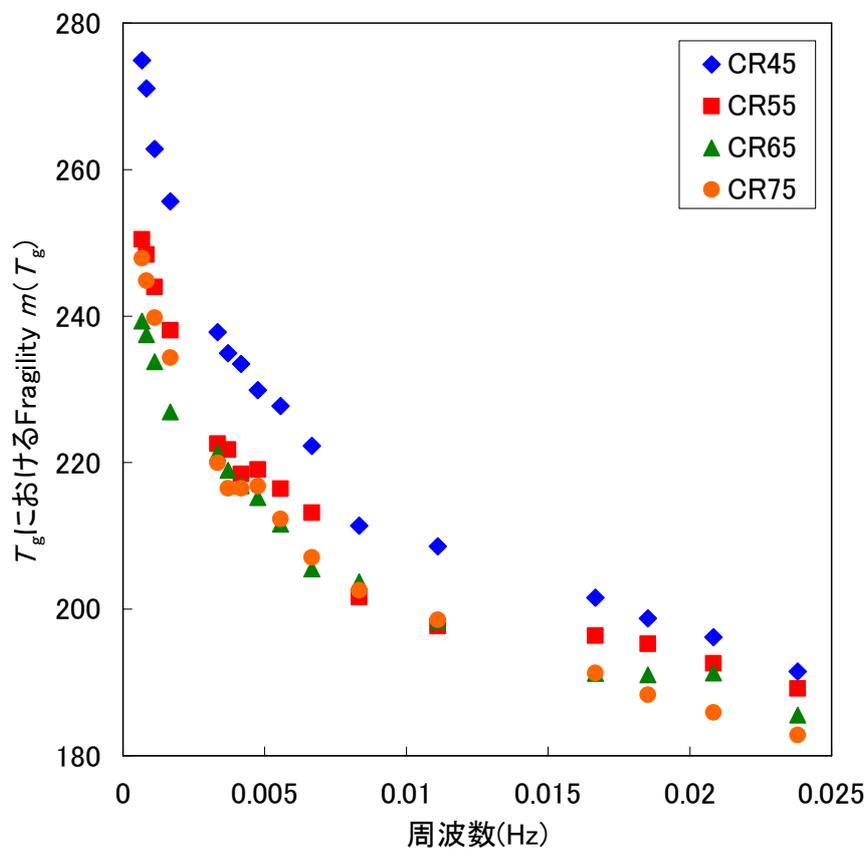


図 8.54 T_g における Fragility $m(T_g)$ の周波数依存性

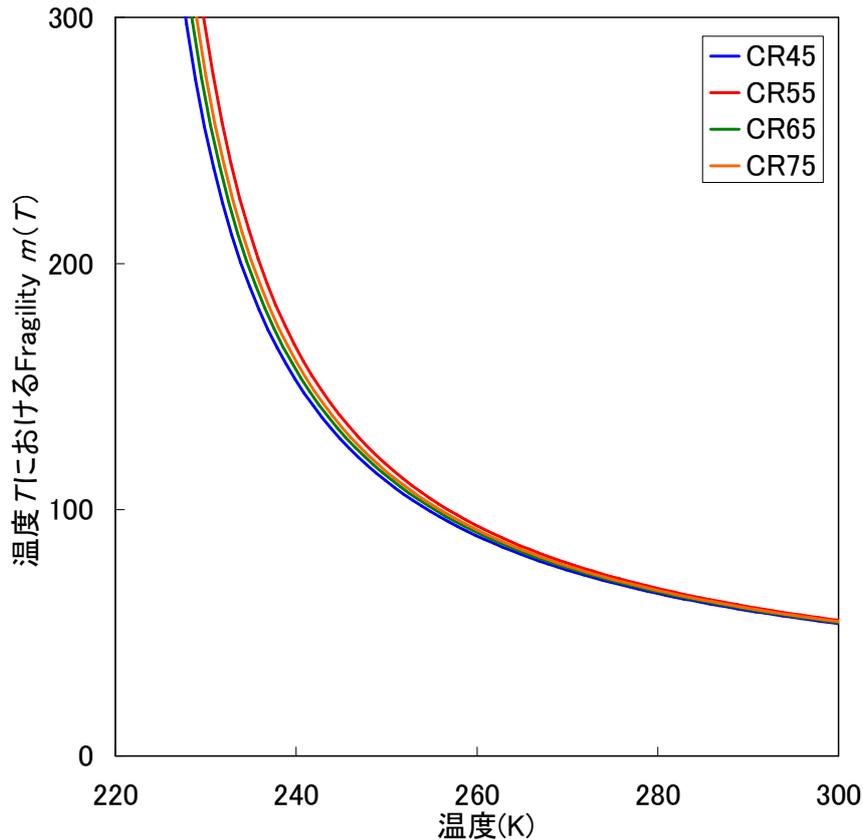


図 8.55 Fragility $m(T)$ の温度依存性

8.6.7 考察

Donth^{8.17)}によれば、 T_g における Fragility $m(T_g)$ が 200 程度であれば十分 Fragile ガラスに分類することができる。したがって、図 8.53 より、CR は四種類とも Fragile ガラスに分類することができる。さらに図 8.53 より、 $m(T_g)$ は T_g によって変化することが分かる。 T_g が高温になると $m(T_g)$ は小さくなり、逆に T_g が低温になると $m(T_g)$ は大きくなる。 T_∞ にあるので、 T_∞ と T_g が近い物質ほど、粘度の変化が急激であり、 $m(T_g)$ が大きくなる。また、 T_g は測定の周波数により変化するため、物質の $m(T_g)$ を比較する場合は、同じ周波数での $m(T_g)$ を比較する必要がある。

図 8.54 より、周波数が上昇してゆくと、 $m(T_g)$ は減少してゆくことが分かる。また、カーボンブラック配合量が増加すると、 $m(T_g)$ は減少してゆくことが分かった。したがって、ゴムはカーボンブラックにより補強することで、Fragile ガラスから、Strong ガラスに近づくと考えられる。CR45 の $m(T_g)$ は他の三つに比べて大きく、CR55, CR65, CR75 の間で $m(T_g)$ にそれほど大きな変化が無いことから、変化はカーボンブラック配合量よりもカーボンブラックの有無が $m(T_g)$ に影響を与えると考えられる。

図 8.55 より、温度が高くなると $m(T)$ は減少し、ある一定値に収束してゆくと考えられる。 $m(T)$ は温度 T における流動の活性化エネルギーと捉えることができるため、温度が高くなると粘度も一定値に収束してゆくと考えられる。なお、常温(約 300K)における $m(T)$ の値は 54 であ

8.6.8 ゴムの Fragility に関するまとめ

クロロプレンゴムの Fragility に関して検討した結果を以下にまとめる.

- ① T_g での Fragility が 200 以上なのでクロロプレンゴムは Fragile ガラスに分類できる.
- ② T_∞ と T_g が近い物質ほど, 粘度の変化が急激であり, $m(T_g)$ が大きくなる.
- ③ カーボンブラック補強により, ゴムは Fragile ガラスから Strong ガラスに近づく.
- ④ Fragility には周波数依存性と温度依存性がある.
- ⑤ 温度が高くなると Fragility $m(T)$ が減少し一定値に近づくため, 流動の活性化エネルギーと粘度も Fragility と同様の挙動を示す.

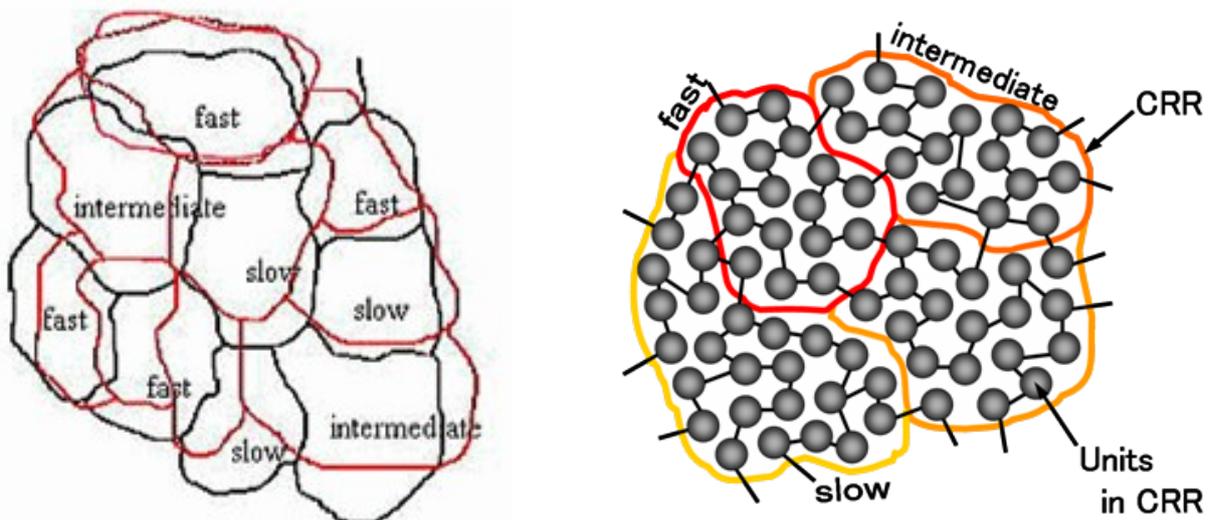
8.7 TMDSC によるゴムの協同運動領域の評価

8.7.1 目的

本研究ではゴムについての TMDSC により測定された複素比熱から、Fluctuation Approach にしたがって協同運動領域(Cooperatively Rearranging Region : CRR)の体積 V_α を算定した。算定された CRR の体積 V_α 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、圧力依存性について調べ、これらの要因がゴムの協同運動性に与える影響について考察した。また、CRR の体積 V_α と T_g における Fragility $m(T_g)$ や $\tan\delta_{\max}$ を比較し、これらの関連について考察した。以上のことから、CRR の体積を用いてゴムの振動エネルギー吸収のメカニズムを説明できないか検討した。

8.7.2 動的不均一構造と協同運動性

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。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 8.56 と図 8.57 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度の温度依存性や周波数依存性を記述するのが、協同運動性(Cooperativity)と呼ばれる理論である^{8.17)}。エネルギー吸収は粘性によるものであり、CRR 間で生じる衝突や摩擦などの相互作用によりエネルギーが吸収されている。したがって、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。協同運動性は高分子の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、Solunov らの Adam-Gibbs Theory^{8.18)} や Donth らの Fluctuation Approach^{8.19)} がある。Adam-Gibbs Theory では T_g 以下に存在する Vogel 温度により CRR の体積 Z を計算することができる。Fluctuation approach では CRR の体積 V_α と協同運動ユニット数 N_α はガラス転移領域の複素比熱から計算することができる。



8.7.3 Adam-Gibbs Approach による CRR の体積の算定

Adam-Gibbs Theory によれば CRR の体積 $Z(T)$ は以下の式で与えられる^{8.18)}.

$$Z(T) = \frac{T}{T - T_\infty} \quad \text{式 8.43}$$

ここで、 T は絶対温度、 T_∞ は Vogel 温度または Kauzmann 温度^{8.15)} と呼ばれる温度である。この式は粘度が無限大になる Vogel 温度に向かって $Z(T)$ が発散するような単純な式である。さらに T_g における CRR の体積 $Z(T_g)$ は以下の式 8.44 で与えられる。

$$Z(T_g) = \frac{T_g}{T_g - T_\infty} \quad \text{式 8.44}$$

ここで、 T_g はガラス転移温度である。この方法により CRR の体積を算定するには、様々な周波数で TMDSC を行って Arrhenius Plot を作成し、VFTH 式によりフィットして Vogel 温度 T_∞ を求めなければならない。さらに、Vogel 温度はあくまでフィットにより求めているので、その精度はやや低いものとなる。このため、本研究では以後の検討に Adam-Gibbs Theory を採用しなかった。しかしながら、Fluctuation Approach と算定結果を比較することは非常に興味深いので、Adam-Gibbs Theory による CRR の体積 Z の周波数依存性と温度依存性を図 8.58 と図 8.59 に示す。

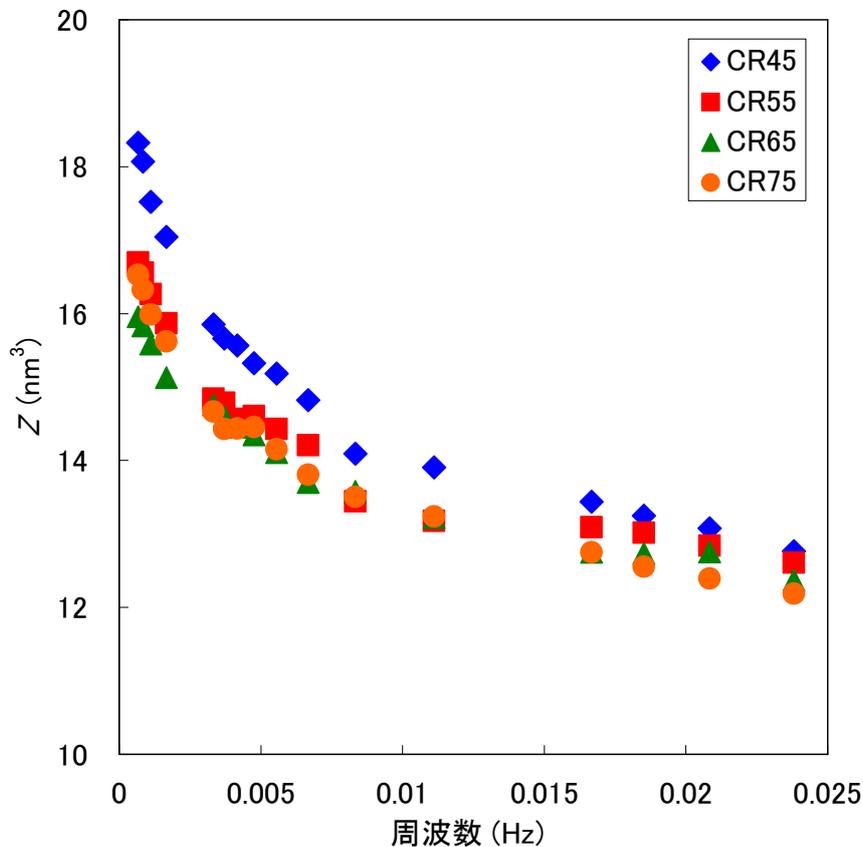


図 8.58 Adam-Gibbs Theory による Z の周波数依存性

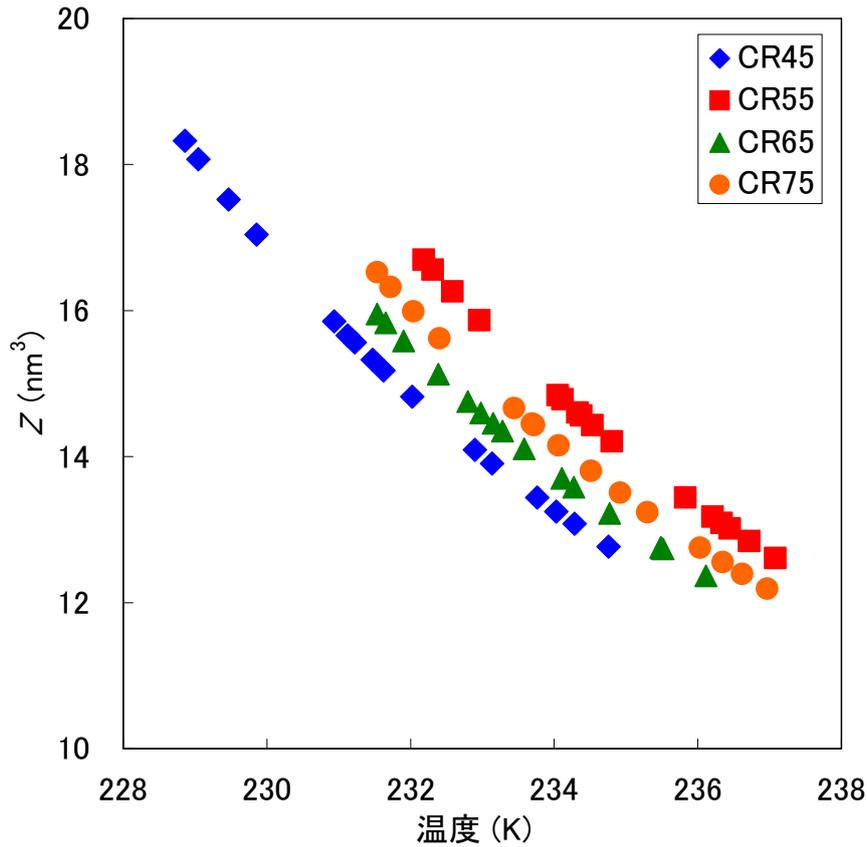


図 8.59 Adam-Gibbs Theory による Z の温度依存性

Adam-Gibbs Approach による CRR の体積の算定に関する考察

Adam-Gibbs Approach では CRR の体積 $Z(T_g)$ が T_g だけで決定される。したがって T_g には周波数依存性があるため、 $Z(T_g)$ にも周波数依存性がある。図によれば周波数が上昇するにしたがって、 $Z(T_g)$ は小さくなることが分かる。このような周波数依存性は後述する Fluctuation Approach と同様である。さらに、カーボンブラックを配合すると $Z(T_g)$ が小さくなる傾向も Fluctuation Approach と同様である。しかしながら $Z(T_g)$ の値そのものは Fluctuation Approach に比べて 10 分の 1 程度と小さい。このような両モデルの相違についての検討が今後の課題である。

8.7.4 Fluctuation Approach による CRR の体積の算定

CRR の体積を求める二つ目の方法として、ガラス転移領域で特に顕著となる温度揺らぎを用いた Fluctuation Approach がある。この理論は式 8.45 に示す Fluctuation Formula^{8.19)}から求められるものである。以下に CRR の体積を算出する式の導出を示す。

$$\delta T^2 = \frac{kT^2}{CN_\alpha} \quad \text{式 8.45}$$

ここで、 δT は物質内の温度分布の大きさ、 k は Boltzmann 定数、 T は温度、 C は協同運動ユニット一つの熱容量、 N_α は一つの CRR に含まれる協同運動ユニットの数である。この式において、 CN_α は一つの CRR の熱容量である。さらに、CRR の体積を V_α 、物質の密度を ρ 、物質の比熱を c とすると、一つの CRR の熱容量との間には次式のような関係式が成り立つ。

$$CN_\alpha = V_\alpha \rho c \quad \text{式 8.46}$$

この式を Fluctuation Formula に代入すると次式となる、

$$\delta T^2 = \frac{kT^2 c^{-1}}{V_\alpha \rho} \quad \text{式 8.47}$$

さらに V_α について整理すると次式となる。

$$V_\alpha = \frac{kT^2 c^{-1}}{\rho \delta T^2} \quad \text{式 8.48}$$

δT は物質内の温度の分布の大きさを表しているが、これはガラス転移領域で特に顕著になる。ガラス転移領域における物質内の温度分布は、 c'' のピークの半価幅で表される。また、Moynihan^{8.20)}によれば、 T_g では c^{-1} を次のように定義する。

$$c^{-1} = \Delta c_p^{-1} = \frac{1}{c_p^{glass}} - \frac{1}{c_p^{liquid}} \quad \text{式 8.49}$$

以上のことをまとめると、式 8.48 は次式となる。

$$V_\alpha = \frac{kT_\omega^2 \Delta c_p^{-1}}{\rho \delta T^2} \quad \text{式 8.50}$$

$$\Delta c_p^{-1} = 1/c_p^{glass} - 1/c_p^{liquid} \quad \text{式 8.51}$$

ここで、 k は Boltzmann 定数(1.38×10^{-23} J/K)、 T_ω は角周波数 ω におけるガラス転移温度(K)、 ρ は物質の密度(g/cm^3)である。また、 δT は c'' のピークの半価幅(K)、 c_p^{glass} と c_p^{liquid} はガラス転移領域で生じる c' のステップから読み取れる値(J/gK)であり、これらの定義を図 8.60 に示す。また、 T_g における温度分布の大小を図 8.61 と図 8.62 に示す。この式から CRR の体積 V_α を算出することができる。また、ひとつの CRR に含まれる協同運動ユニットの数 N_α は次の式 8.52 で与えられる^{8.21)}。

$$N_\alpha = \frac{V_\alpha \rho N_L}{M_0} \quad \text{式 8.52}$$

ここで、 V_α は CRR の体積、 ρ は密度、 N_L は Avogadro 定数、 M_0 は協同運動するユニット(繰返し単位)の分子量である。さらに、CRR を球体であると仮定すると、CRR の半径 ξ は V_α を用いて以下の式 8.53 により求まる^{8.19)}。また、CRR を立方体であると仮定すると、CRR の一辺の長さ L は V_α を用いて以下の式 8.54 により求まる^{8.21)}。

$$\xi = \left(\frac{3V_\alpha}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{式 8.53}$$

$$L = V_\alpha^{\frac{1}{3}} \quad \text{式 8.54}$$

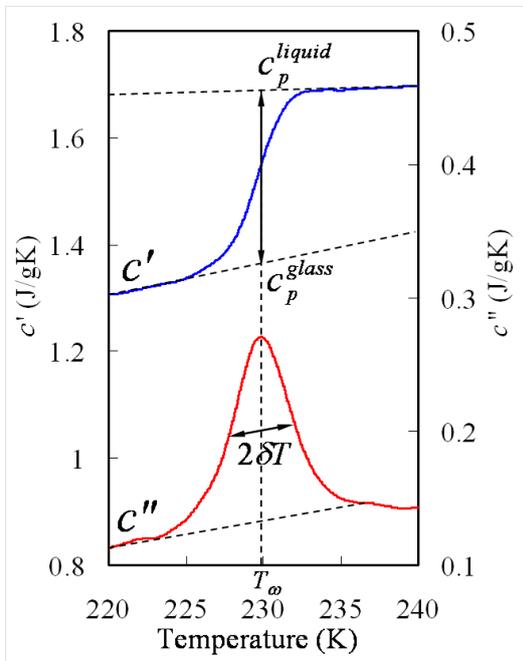


図 8.60 CRR の体積を算出に用いる値の定義^{8.22)}

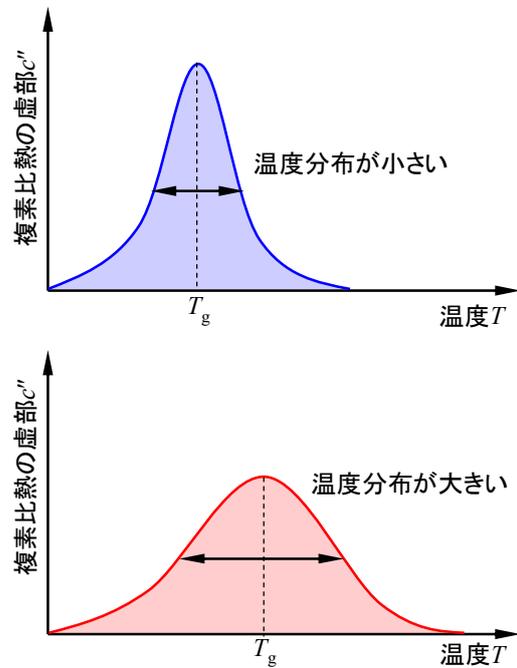
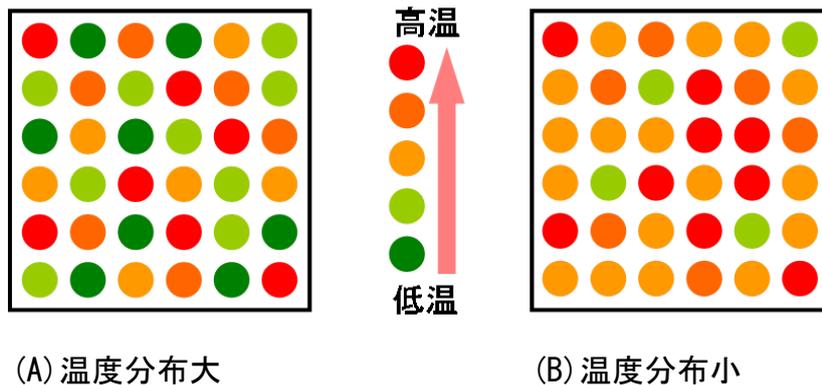


図 8.61 T_g における温度分布



(A) 温度分布大

(B) 温度分布小

図 8.62 物質内の温度分布のイメージ図

8.7.5 CRR の体積の温度依存性と周波数依存性を記述する式

前節で述べた算定方法は T_g における CRR の体積を求めるものだが、CRR の体積は温度により変化する。さらに、外部からの刺激の周波数(TMDSC の周波数)によっても変化する。本節では、CRR の体積の温度依存性を記述する式をもとに、周波数依存性を記述する式を導出する。まず CRR の温度依存性について解説する。

Huth ら^{8.22)}によれば、ひとつの CRR に含まれる協同運動ユニットの数 N_α の温度依存性は以下の式で記述される。

$$N_\alpha = a^2 \left(\frac{T_{on} - T}{T - T_\infty} \right)^2 \quad \text{式 8.55}$$

ここで、 a は未定係数、 T_{on} は α 緩和と β 緩和の分岐温度、 T_∞ は Vogel 温度である。 a と T_{on} は直接求めることができないので、温度 T と N_α の関係をプロットし、フィットすることにより求める。この式を式に代入すると、次の CRR の体積 V_α の温度依存性を表す式 8.56 となる。

$$V_\alpha = \frac{M_0 a^2}{\rho N_L} \left(\frac{T_{on} - T}{T - T_\infty} \right)^2 \quad \text{式 8.56}$$

さらに、温度と周波数を関係付ける VFTH 式を温度について整理し、式 8.56 に代入すると、以下に示す CRR の体積 V_α の周波数依存性を表す式 8.57 となる。

$$V_\alpha = \frac{M_0 a^2}{\rho N_L} \left\{ \frac{(T_{on} - T_\infty)(\log \omega - A)}{B} - 1 \right\}^2 \quad \text{式 8.57}$$

上式においてフィットにより決定しなければならない値は、 A 、 B 、 T_∞ 、 T_{on} 、 a の五つである。このため、温度依存性や周波数依存性の傾向をつかむことはできるが、式により求まる具体的な V_α の値は信頼性が低いと考えられる。

8.7.6 CRR の体積の算定結果

周期 120sec での TMDSC の結果から四種類のゴムについて CRR の体積を算定した。その結果を表 8.5 にまとめる。CRR の体積を算定するにあたって、密度 ρ が必要になるが、この密度は協同運動に関係のあるゴム部分のみの密度であり、カーボンブラックの配合されていない試料を用いて算定した。また、CRR の形状を球体と仮定し、CRR の半径 ξ を算定した。算定結果及び Donth^{8.19)}、Hempel^{8.21)}による算定結果を表にまとめる。表中の色がついている部分はゴムについての算定結果である。 V_α を算出した結果、カーボンブラック配合量により変化するものの、CR では $10 \sim 40 \text{ nm}^3$ 程度、NR では $20 \sim 40 \text{ nm}^3$ 程度、SBR では $5 \sim 10 \text{ nm}^3$ 程度、IIR では $10 \sim 15 \text{ nm}^3$ 程度であることが分かった。

さらに CR についての算定結果を表 8.7 に、圧力下の CR についての算定結果を表 8.6 にまとめる。

表 8.5 算定結果及び Donth^{8,19)}, Hempel^{8,21)}らによる算定結果のまとめ

測定者 論文著者	物質名	略称	M ₀ (g/mol)	ρ (g/cm ³)	測定周期 (sec)	T _g (K)	δT (K)	Δc _p ⁻¹ (gK/J)	V _α (nm ³)	ξ (nm)	N _α
Maruyama	クロロレンゴム カーボンブラック0%	CR45	89	1.262	120	233	2.43	0.235	23.6	2.16	203
	クロロレンゴム カーボンブラック19.49%	CR55	89	1.262	120	236	2.44	0.189	19.3	2.02	166
	クロロレンゴム カーボンブラック25.06%	CR65	89	1.262	120	234	2.71	0.198	16.2	1.90	139
	クロロレンゴム カーボンブラック27.21%	CR75	89	1.262	120	235	2.51	0.161	15.4	1.87	132
	天然ゴム カーボンブラック0%	NR40	68	0.923	120	212	2.07	0.229	36.3	2.49	296
	天然ゴム カーボンブラック23.00%	NR55	68	0.923	120	212	2.23	0.240	32.5	2.40	265
	天然ゴム カーボンブラック30.98%	NR65	68	0.923	120	212	2.17	0.213	30.3	2.34	247
	天然ゴム カーボンブラック39.60%	NR75	68	0.923	120	211	2.31	0.158	19.7	2.03	161
	スチレンブタジエンゴム カーボンブラック27.77%	SBR55	158	0.787	120	209	2.11	0.056	9.7	1.61	29
	スチレンブタジエンゴム カーボンブラック32.48%	SBR65	158	0.787	120	210	2.14	0.041	6.9	1.43	21
	スチレンブタジエンゴム カーボンブラック38.04%	SBR75	158	0.787	120	209	2.25	0.043	6.4	1.40	19
	ブチルゴム カーボンブラック0%	IIR27	124	0.825	120	210	2.57	0.131	14.6	1.84	59
	ブチルゴム カーボンブラック22.73%	IIR55	124	0.825	120	211	3.08	0.153	12.0	1.72	48
	ブチルゴム カーボンブラック29.43%	IIR65	124	0.825	120	210	3.20	0.139	10.0	1.62	40
ブチルゴム カーボンブラック36.39%	IIR75	124	0.825	120	211	3.33	0.124	8.4	1.53	33	
Donth	5Phenyl-4Ether(潤滑油)	5P4E	446			250	2.40		44.6	2.20	55
	Poly(Vinyl Acetate)	PVAC	86			315	2.80		24.4	1.80	210
	Nitrate	Nitrate	102			340	3.50		24.4	1.80	290
	As ₂ Se ₃	As ₂ Se ₃	387			450	7.60		20.6	1.70	105
	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	70			550	10.70		5.6	1.10	90
	Crown Glass	Crown	65			730	16.90		1.4	0.70	35
Hempel	Poly(Methyl Methacrylate)	PMMA	100		60	371	8.50		5.6	1.10	
	Poly(Ethyl Methacrylate)	PEMA	114		60	349	7.50		5.6	1.10	
	Poly(n-Propyl Methacrylate)	PPrMA	128		60	330	10.00		3.1	0.90	
	Poly(n-Butyl Methacrylate)	PnBMA	142		60	306	8.00		3.1	0.90	
	Poly(n-Pentyl Methacrylate)	PnPenMA	156		60	282	11.30		2.1	0.80	
	Poly(n-Hexyl Methacrylate)	PnHMA	170		60	261	12.10		3.1	0.90	
	Benzoin Isobutyl Ether	BIBE	268		60	225	2.80		82.4	2.70	
	Poly(Styrene) PS168N BASF	PS	104		60	377	3.40		65.4	2.50	
	Styrene-Butadiene-Rubber 23%Styrene	SBR1500	61		60	217	3.20		44.6	2.20	
	Glycerol	Glycerol	92		60	193	2.60		73.6	2.60	
Phenyl Salicylate	Salol	214		60	222	2.30		150.5	3.30		

表 8.6 圧力下の CR に関する算定結果

ゴムの種類	硬度	カーボンブラック重量分率(%)	ρ (g/cm ³)	M ₀ (g/mol)	圧力 (MPa)	ひずみ (%)	周期 (sec)	周波数 (Hz)	T _g (K)	δT (K)	Δc _p ⁻¹ (gK/J)	V _α (nm ³)	ξ (nm)	N _α
CR	45	0	1.262	88.53	0.734	17.58	180	0.0056	231.34	2.63	0.271	22.9	1.76	197
							240	0.0042	230.89	2.30	0.242	26.7	1.85	229
							300	0.0033	230.43	2.03	0.178	25.0	1.81	215
CR	45	0	1.262	88.53	2.657	35.04	180	0.0056	231.72	2.88	0.112	8.0	1.24	68
							240	0.0042	231.98	2.59	0.095	8.3	1.26	71
							300	0.0033	231.80	2.38	0.084	8.7	1.28	75
CR	45	0	1.262	88.53	5.441	51.48	180	0.0056	232.03	3.14	0.115	6.9	1.18	59
							240	0.0042	232.22	2.66	0.108	9.0	1.29	77
							300	0.0033	231.90	2.39	0.104	10.7	1.37	92
CR	65	25.056	1.262	88.53	0.271	6.00	180	0.0056	235.37	2.56	0.108	10.0	1.34	86
							240	0.0042	234.49	2.29	0.088	10.1	1.34	87
							300	0.0033	233.62	2.25	0.079	9.4	1.31	80
CR	65	25.056	1.262	88.53	1.645	15.84	180	0.0056	234.79	2.78	0.091	7.1	1.19	61
							240	0.0042	234.64	2.52	0.087	8.2	1.25	70
							300	0.0033	233.59	2.29	0.071	8.1	1.25	69
CR	65	25.056	1.262	88.53	5.569	38.19	180	0.0056	235.05	3.26	0.118	6.7	1.17	58
							240	0.0042	234.12	3.02	0.115	7.6	1.22	65
							300	0.0033	233.40	2.70	0.110	9.0	1.29	77

表 8.7 CR に関する算定結果

ゴムの種類	硬度	カーボンブラック重量分率 (%)	ρ (g/cm ³)	M_0 (g/mol)	周期 (sec)	周波数 (Hz)	T_g (K)	δT (K)	Δc_p^{-1} (gK/J)	V_α (nm ³)	ξ (nm)	N_α
CR	45	0	1.262	88.53	42	0.0238	234.76	3.81	0.174	7.26	1.20	62
					48	0.0208	234.28	3.13	0.205	12.55	1.44	108
					54	0.0185	234.03	3.30	0.204	11.23	1.39	96
					60	0.0167	233.77	2.75	0.204	16.11	1.57	138
					90	0.0111	233.13	2.52	0.262	24.58	1.80	211
					120	0.0083	232.90	2.43	0.235	23.60	1.78	203
					150	0.0067	232.03	2.27	0.267	30.61	1.94	263
					180	0.0056	231.63	2.17	0.351	43.80	2.19	376
					210	0.0048	231.47	2.16	0.263	33.19	1.99	285
					240	0.0042	231.23	2.07	0.386	52.62	2.32	452
					270	0.0037	231.13	2.07	0.331	45.24	2.21	388
					300	0.0033	230.94	2.01	0.399	57.70	2.40	495
					600	0.0017	229.86	1.99	0.525	76.70	2.64	658
900	0.0011	229.46	1.84	0.593	101.26	2.89	869					
CR	55	19.49	1.262	88.53	42	0.0238	237.08	2.93	0.157	11.29	1.39	97
					48	0.0208	236.72	3.02	0.175	11.78	1.41	101
					54	0.0185	236.45	3.20	0.200	11.91	1.42	102
					60	0.0167	236.33	2.76	0.204	16.31	1.57	140
					90	0.0111	236.20	2.72	0.253	20.89	1.71	179
					120	0.0083	235.83	2.44	0.189	19.33	1.66	166
					150	0.0067	234.81	2.38	0.222	23.65	1.78	203
					180	0.0056	234.54	2.31	0.270	30.51	1.94	262
					210	0.0048	234.33	2.18	0.213	26.89	1.86	231
					240	0.0042	234.38	2.27	0.199	23.13	1.77	199
					270	0.0037	234.12	2.26	0.197	23.22	1.77	199
					300	0.0033	234.05	2.07	0.236	32.88	1.99	282
					600	0.0017	232.96	2.11	0.200	26.76	1.86	230
900	0.0011	232.58	1.98	0.198	29.85	1.92	256					
CR	65	25.06	1.262	88.53	42	0.0238	236.11	3.16	0.185	11.25	1.39	97
					48	0.0208	235.49	3.14	0.193	11.93	1.42	102
					54	0.0185	235.52	3.17	0.195	11.78	1.41	101
					60	0.0167	235.50	2.92	0.204	14.53	1.51	125
					90	0.0111	234.77	2.72	0.174	14.13	1.50	121
					120	0.0083	234.27	2.71	0.198	16.21	1.57	139
					150	0.0067	234.11	2.52	0.233	22.05	1.74	189
					180	0.0056	233.58	2.44	0.228	22.93	1.76	197
					210	0.0048	233.28	2.47	0.282	27.48	1.87	236
					240	0.0042	233.15	2.41	0.238	24.39	1.80	209
					270	0.0037	232.98	2.28	0.246	28.18	1.89	242
					300	0.0033	232.80	2.31	0.253	28.11	1.89	241
					600	0.0017	232.38	2.26	0.257	29.73	1.92	255
900	0.0011	231.90	2.01	0.249	36.16	2.05	310					
CR	75	27.21	1.262	88.53	42	0.0238	236.97	2.66	0.143	12.43	1.44	107
					48	0.0208	236.62	3.13	0.166	10.36	1.35	89
					54	0.0185	236.35	3.26	0.153	8.82	1.28	76
					60	0.0167	236.03	2.96	0.204	14.21	1.50	122
					90	0.0111	235.30	2.95	0.168	11.70	1.41	100
					120	0.0083	234.92	2.51	0.161	15.38	1.54	132
					150	0.0067	234.51	2.44	0.208	20.99	1.71	180
					180	0.0056	234.06	2.45	0.288	28.82	1.90	247
					210	0.0048	233.69	2.46	0.209	20.55	1.70	176
					240	0.0042	233.72	2.40	0.234	24.20	1.79	208
					270	0.0037	233.72	2.33	0.192	21.08	1.71	181
					300	0.0033	233.44	2.31	0.252	28.27	1.89	243
					600	0.0017	232.40	2.12	0.172	22.58	1.75	194
900	0.0011	232.04	1.96	0.182	28.00	1.88	240					

8.7.7 CRR の体積の周波数依存性と温度依存性に関する考察

CR についての CRR の体積 V_α の周波数依存性を図 8.63 に、温度依存性を図 8.64 に示す。ま

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

た, CRR を求めるために使用している二つの値, 複素比熱 c'' のピークの半価幅 $2\delta T$ の周波数依存性と, c' のステップの上下から読みとれる値 Δc_p^{-1} の周波数依存性をそれぞれ図 8.65 と図 8.66 に示す.

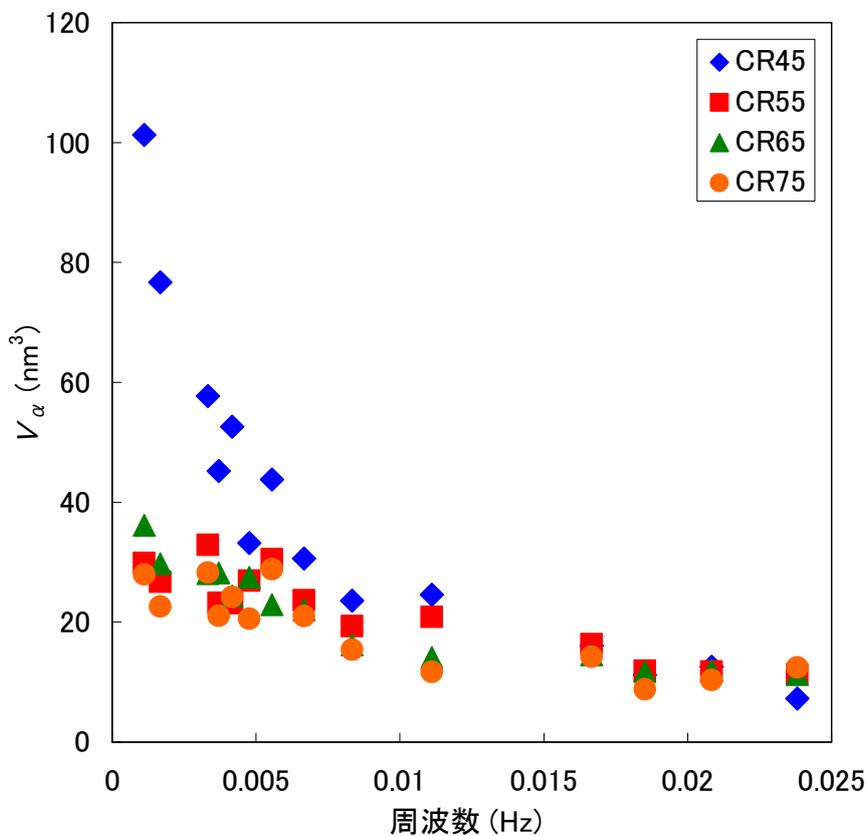


図 8.63 V_α の周波数依存性

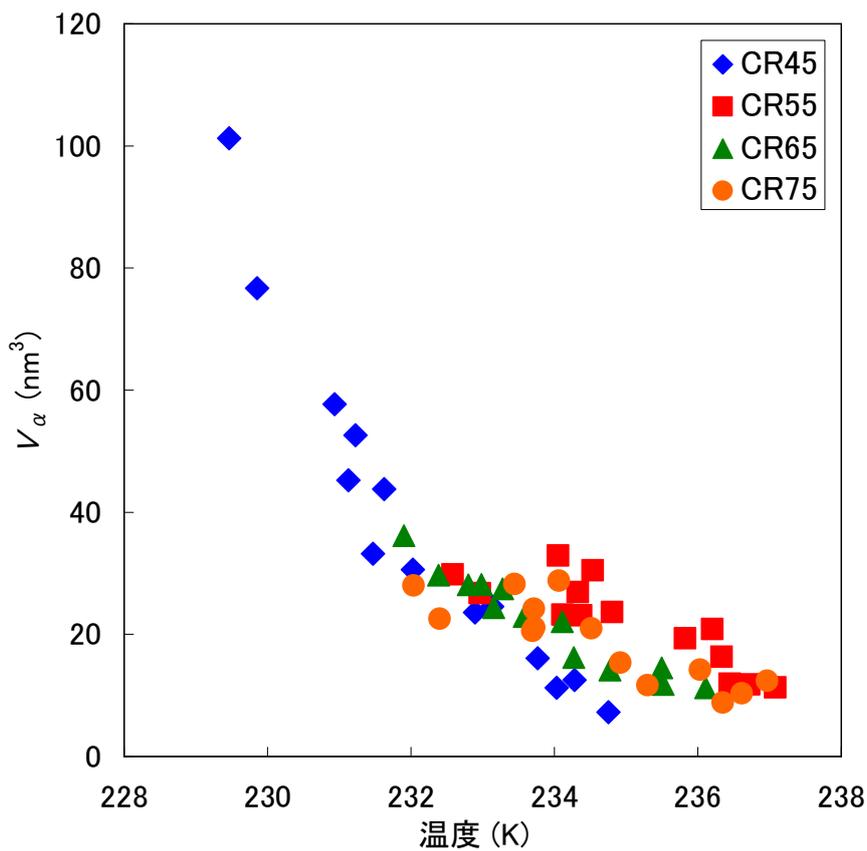


図 8.64 V_α の温度依存性

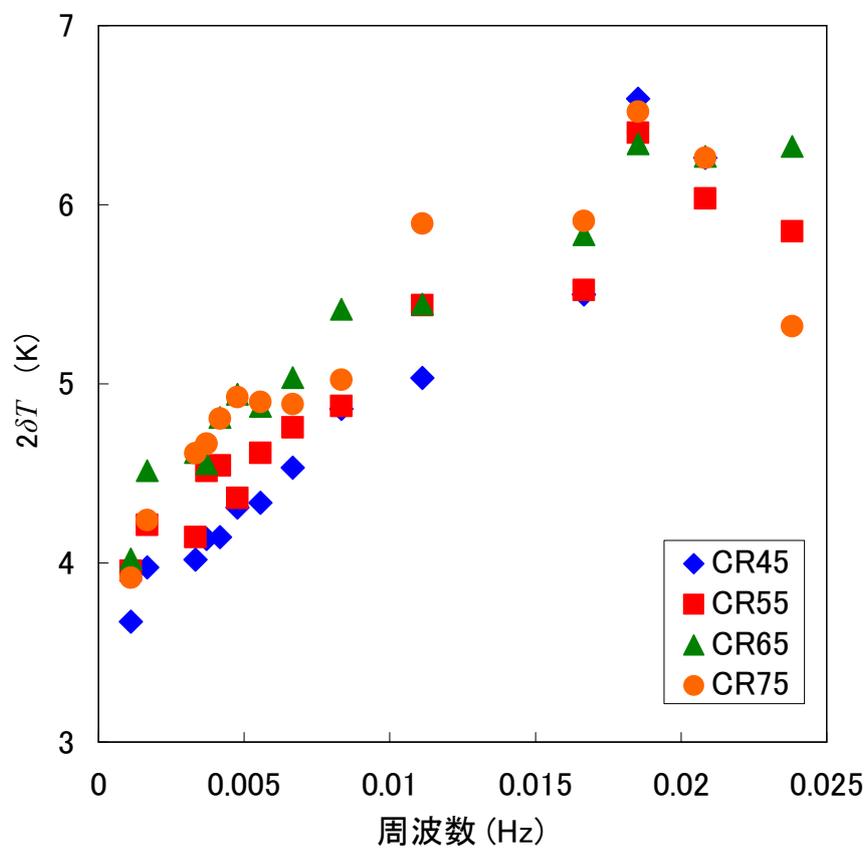


図 8.65 CR の $2\delta T$ の周波数依存性

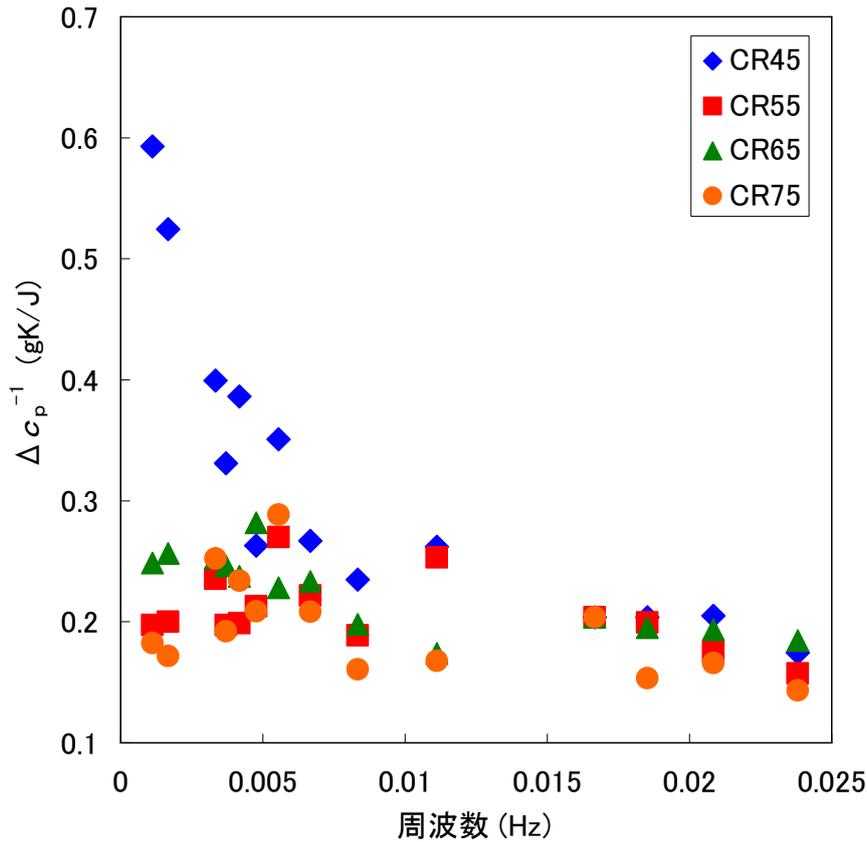


図 8.66 CR の Δc_p^{-1} の周波数依存性

①CRR 間のエネルギーの移動に関する考察

CRR 内の分子鎖の運動性は一様であるが、周囲には運動性の高い CRR や運動性の低い CRR が存在する。分子鎖の運動性はその CRR が持っている熱エネルギーであり、図 8.67 に示すように運動性の高い CRR から運動性の低い CRR に向かって常に熱エネルギーは移動している。このまま放っておけば物質全体の熱エネルギーが均一になるが、外部からの動的な刺激により物質内の一部が励起されるので、そこが運動性の高い CRR となり、前述したような一連のエネルギーの移動が行われる。このように CRR は常に隣にある CRR とエネルギーの受け渡しを行っている。物質全体でみると CRR は無数に存在し、受け取るエネルギーと送り出すエネルギーは一定とみなせる(図 8.68)。したがって、物質全体で平均的に見れば CRR の体積は一定となる。

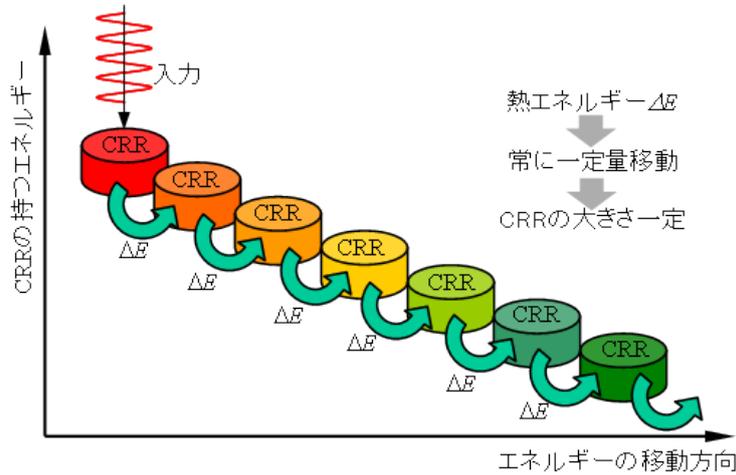


図 8.67 CRR 間のエネルギーの移動

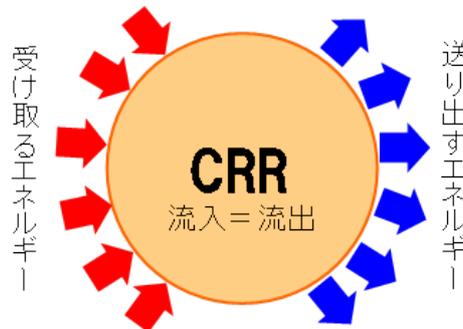


図 8.68 CRR が受け取るエネルギーと送り出すエネルギー

② V_α の周波数依存性に関する考察

図 8.63 に示すように V_α には周波数依存性があり、周波数が上昇してゆくと CRR の体積 V_α が小さくなってゆくことが分かる。逆に周波数が低下してゆくと V_α は増大してゆくことが分かる。特に CR45 は V_α の増大が急激で他の三種類の CR と異なる周波数依存性を示している。このような周波数依存性は CR 全てに共通であることから、図 8.65 に示すように $2\delta T$ が周波数により変化する影響であると考えられる。 $2\delta T$ は物質内部の温度分布を示しており、これは図 8.69 に示すように解釈できる。まず、中程度の周波数を基準周波数として、このときに形成される CRR の大きさを図 8.69 (B) に示す。CRR の持っている熱エネルギーは時間がたつと CRR 同士の間で均一となり、図 8.69 (C) の様によりエネルギーが低く大きな CRR が形成される。周波数が遅くなるとエネルギーが広がってゆく時間が長くなるため、CRR は大きくなると考えられる。大きくエネルギーの低い CRR が形成されれば、物質内の温度分布は小さくなり、これが $2\delta T$ として表れたのではないかと推測できる。逆に周波数が高くなると、CRR の持つエネルギーが他の CRR に広がるための時間が短くなるため、図 8.69 (A) の様に小さくエネルギーの高い CRR が形成されると考えられる。したがって物質内の温度分布は大きくなり、 $2\delta T$ が大きくなったと考えられる。

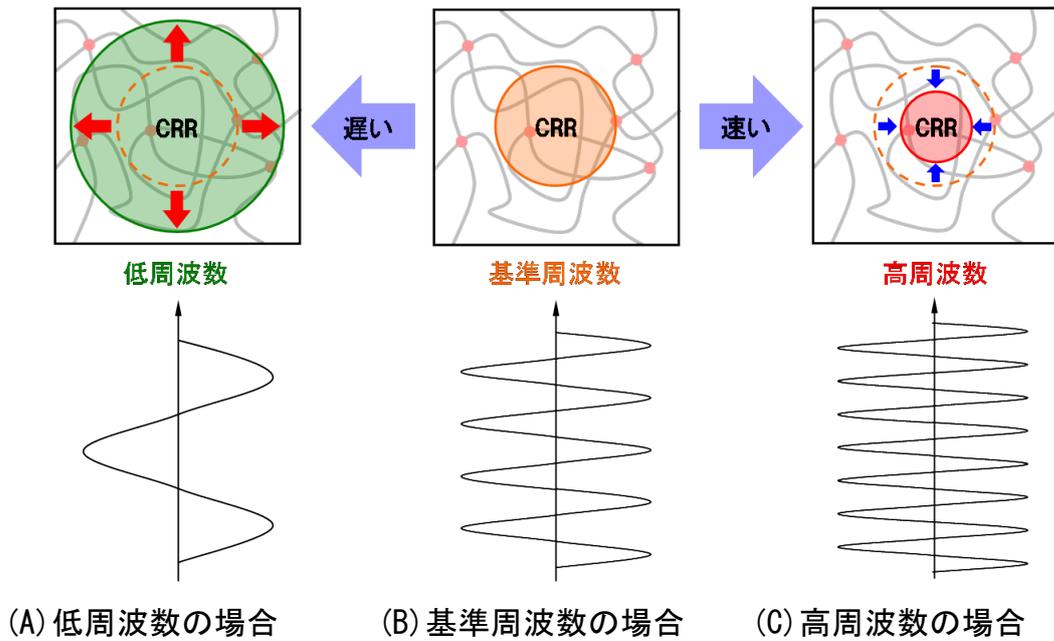


図 8.69 CRR の体積の周波数依存性の解釈

③ V_a の温度依存性に関する考察

図 8.64 より、 V_a には温度依存性があり、温度が上昇してゆくと CRR の体積 V_a が小さくなってゆくことが分かる。逆に温度が低下してゆくと V_a は増大してゆくことが分かる。また、 V_a の温度依存性は四種類の CR について同様で、配合により平行移動すると考えられる。 V_a に温度依存性があるのは、図 8.70 に示すように T_g が高くなると温度分布が大きくなり、 T_g が低くなると温度分布が小さくなるためであると考えられる。

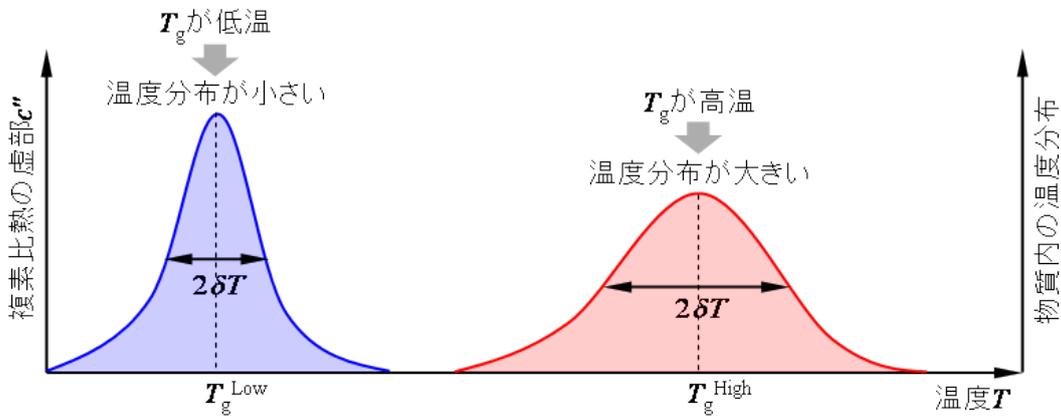


図 8.70 物質内の温度分布の変化

8.7.8 CRR の体積のカーボンブラック配合量依存性に関する考察

四種類のゴムについて、 V_a のカーボンブラック配合量依存性を以下の図 8.71 に示す。

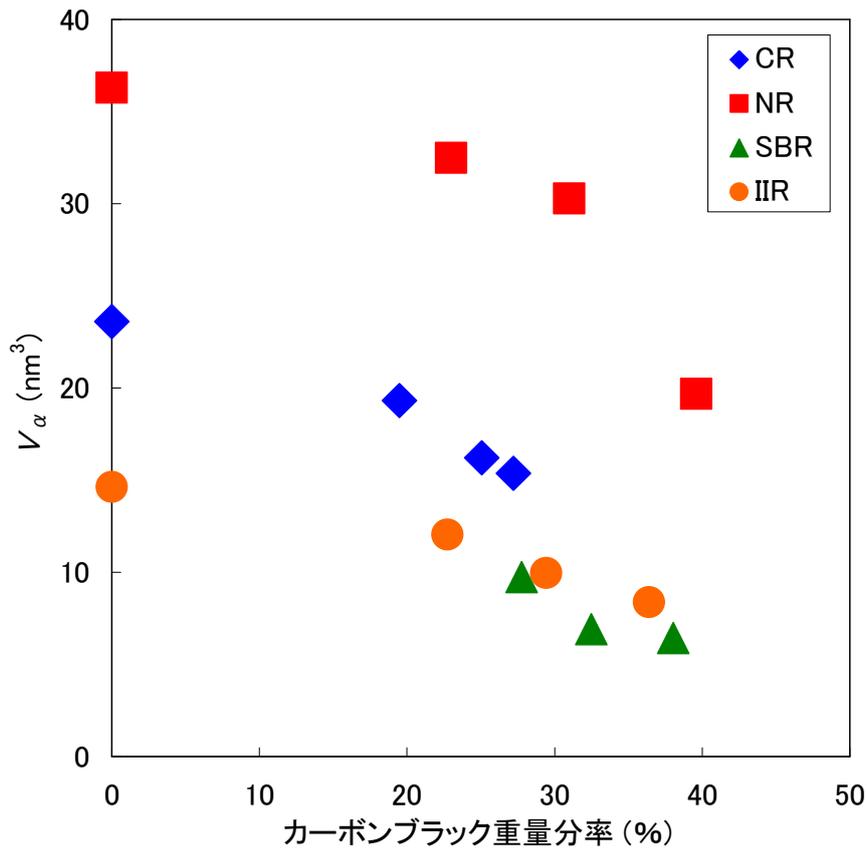


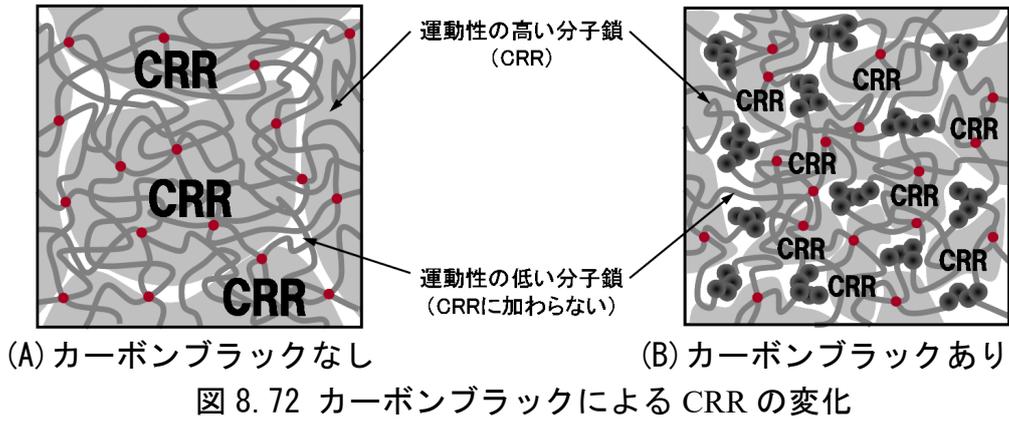
図 8.71 V_α のカーボンブラック配合量依存性

①CRR の体積のカーボンブラック配合量依存性に関する考察

図 8.71 から、カーボンブラック配合量が増加するにつれて、 V_α は小さくなっていく事が分かる。これは、カーボンブラックがゴムの分子鎖と結合することにより、カーボンブラックの周辺では分子鎖の運動性が低下し、CRR に加わらない分子鎖が生じ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やその周辺の運動性の低い分子鎖により CRR は分断され、 V_α は小さくなったと考察できる。したがって、カーボンブラック配合による CRR の変化をまとめると図 8.72 のようになる。

②カーボンブラック配合による V_α の周波数依存性の変化に関する考察

また、図 8.63 に示した V_α の周波数依存性の変化は以下のように考察できる。カーボンブラックを配合していない図 8.72 (A) のような場合は、CRR は自由に大きさを変化させることができるので、周波数が低くなってゆけば CRR は大きくなる。しかし、カーボンブラックが配合されず図 8.72 (B) のような状態になると、カーボンブラックや運動性の低い分子鎖に阻まれ CRR は大きくなることができない。このため、周波数が低くなっても CRR は小さいままとなり、 V_α の周波数依存性は弱くなったと考えられる。



③ゴムの繰返し単位分子量と V_α についての考察

さらに、各ゴムの分子構造と V_α を比較してみると、繰返し単位の分子量 M_0 が小さい NR は V_α が大きく、逆に大きい SBR, IIR は V_α が小さいことが分かる。したがって分子鎖の構造が複雑で大きなものほど CRR は小さくなる。このように、ゴムの協同運動性は分子鎖の構造や運動性と深く関わっており、ゴムの内部摩擦に起因する振動エネルギー吸収性とも関連があると考えられる。

8.7.9 CRR の体積の圧力依存性に関する考察

V_α の圧力依存性を図 8.73 に、圧力による V_α の周波数依存性の変化を図 8.74 と図 8.75 に、圧力による $2\delta T$ と Δc_p^{-1} の周波数依存性の変化を図 8.76, 図 8.77, 図 8.78, 図 8.79 に示す。

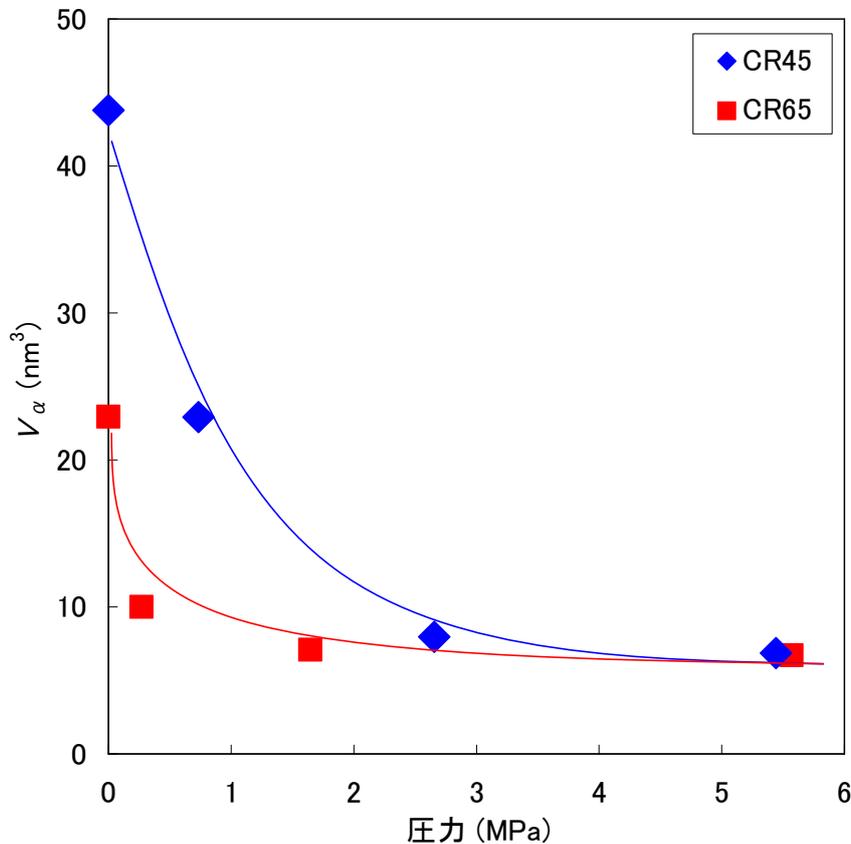


図 8.73 V_α の圧力依存性

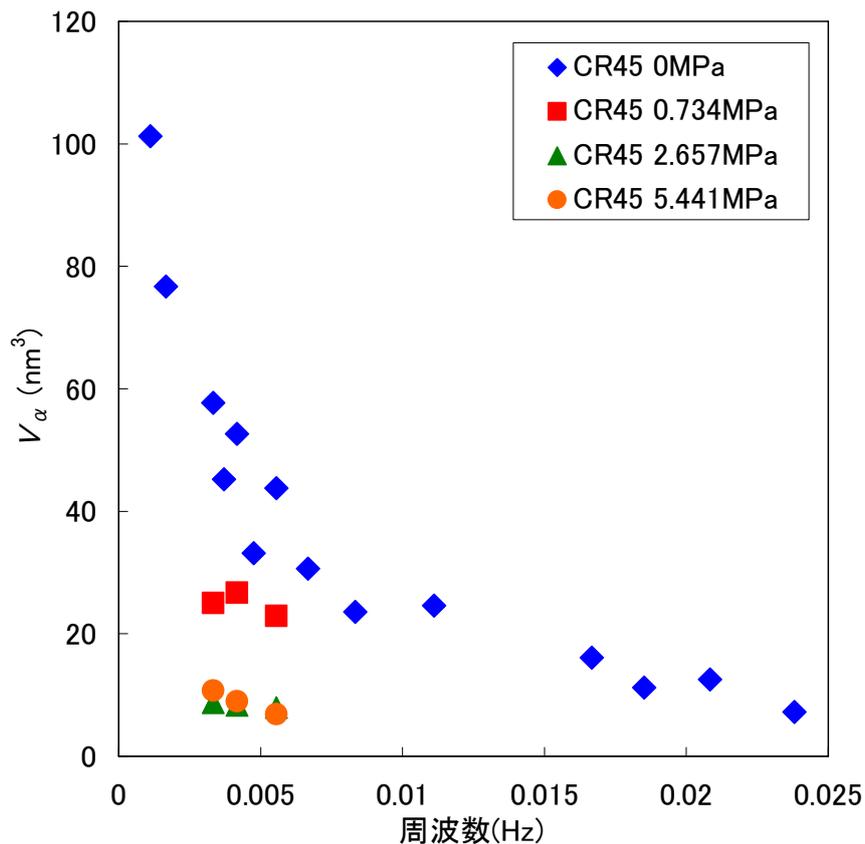


図 8.74 圧力による V_α の周波数依存性の変化(CR45)

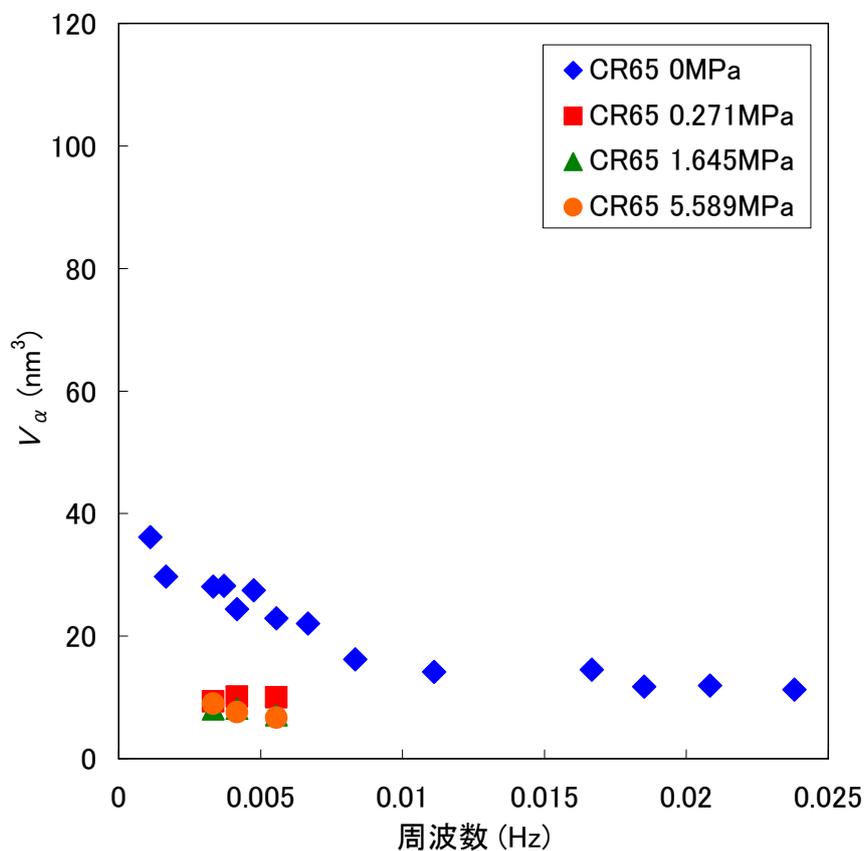


図 8.75 圧力による V_α の周波数依存性の変化(CR65)

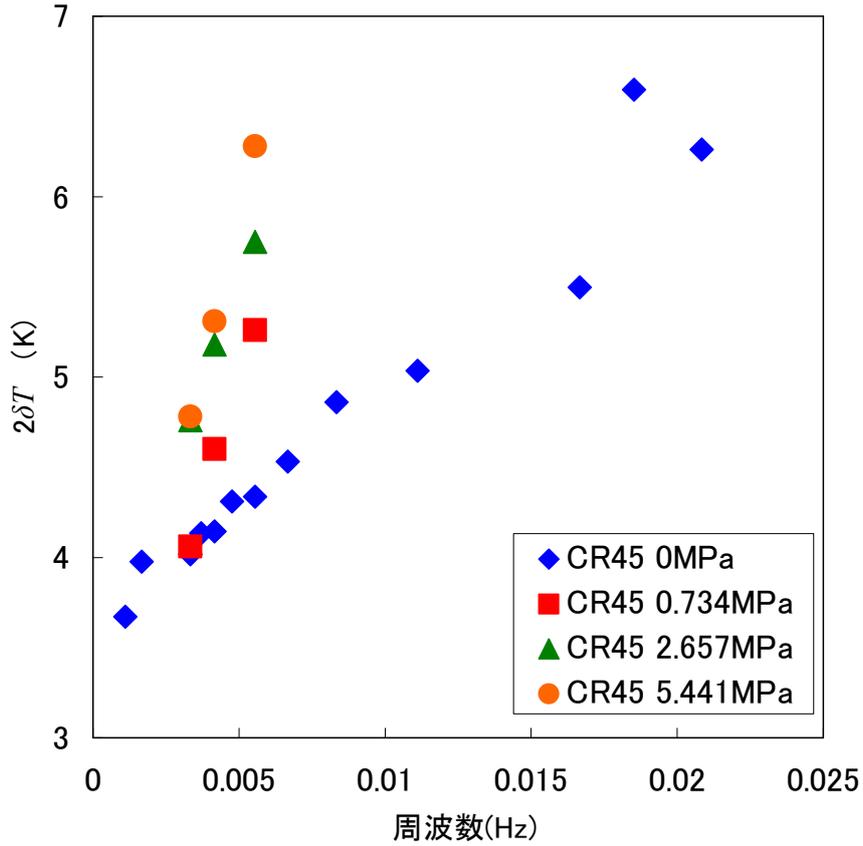


図 8.76 圧力下の CR45 における $2\delta T$ の周波数依存性

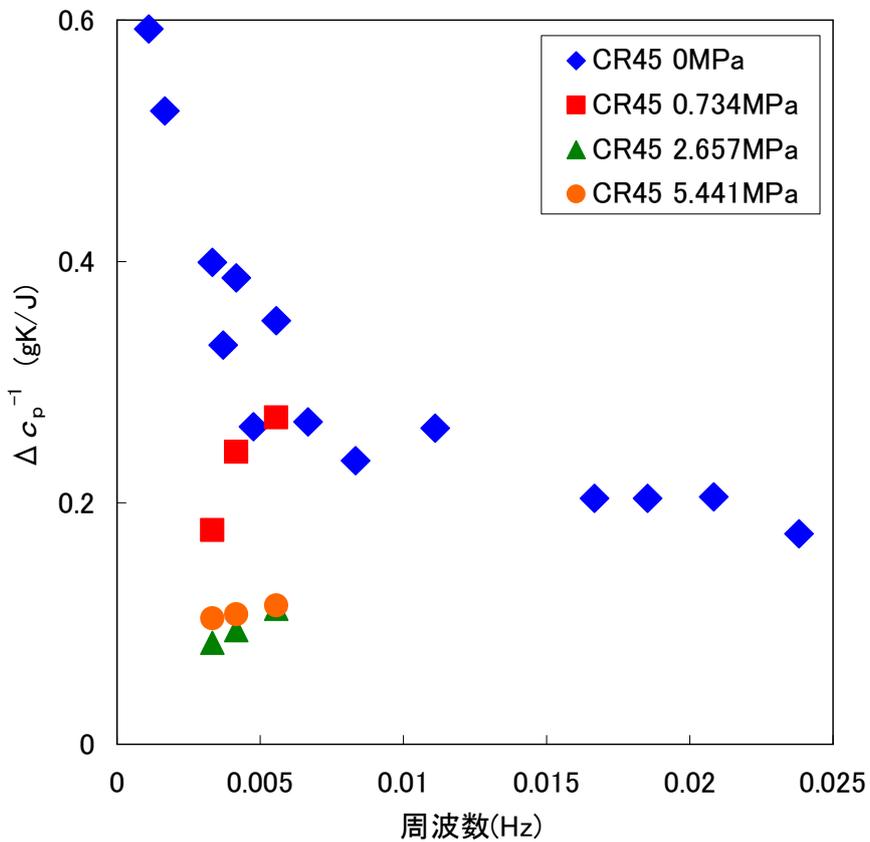


図 8.77 圧力下の CR45 の Δc_p^{-1} の周波数依存性

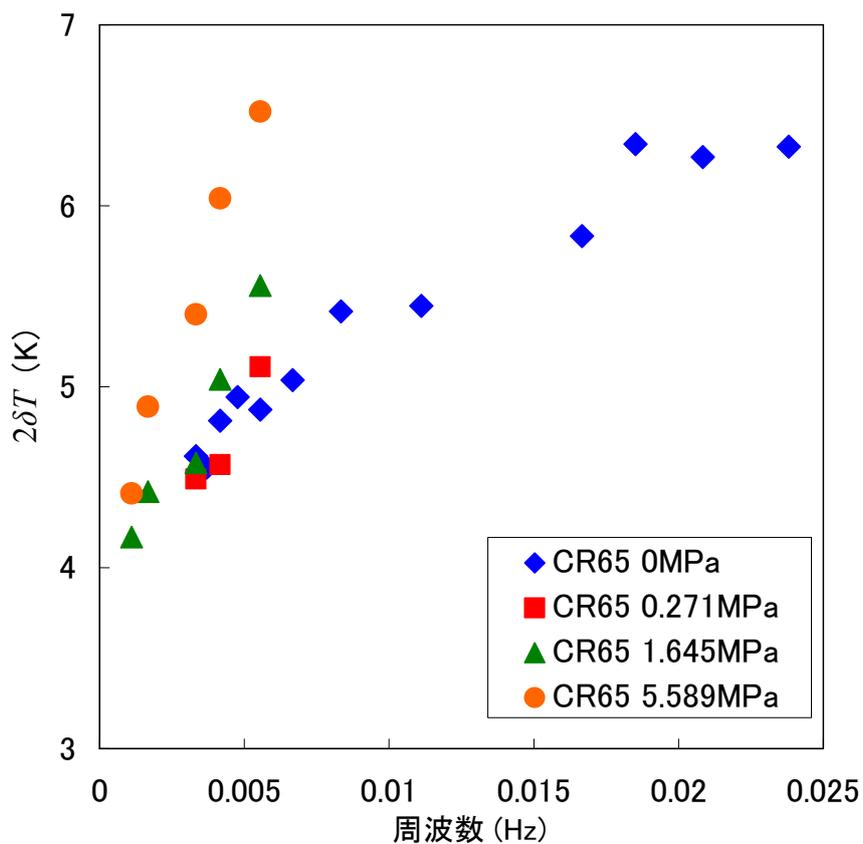


図 8.78 圧力下の CR65 における $2\delta T$ の周波数依存性

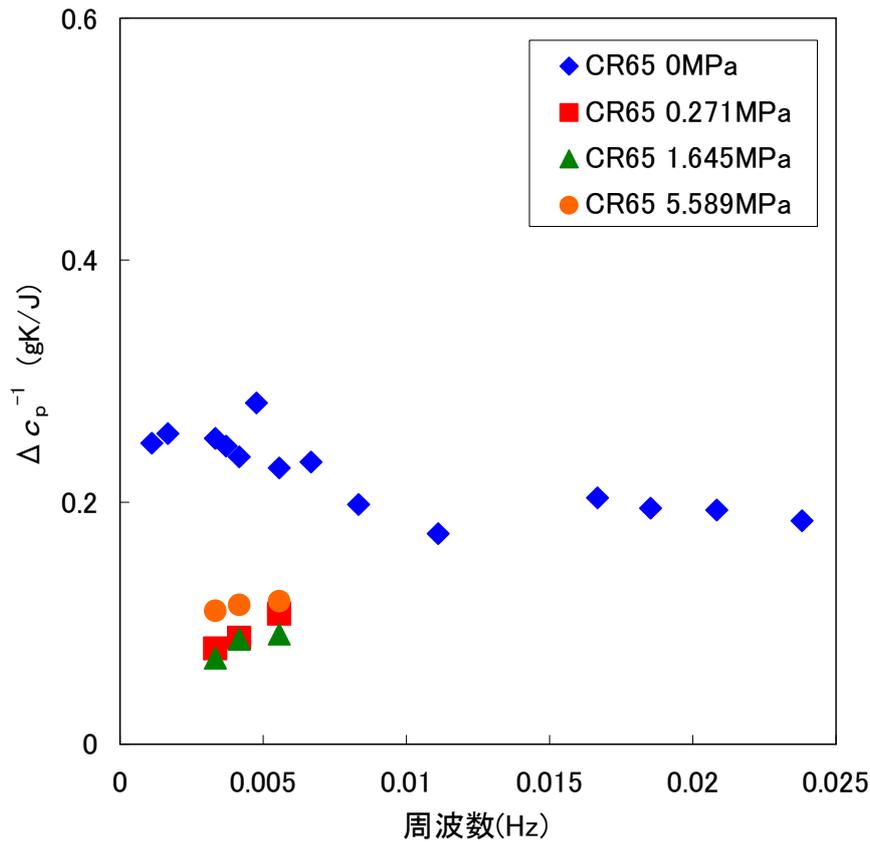


図 8.79 圧力下の CR65 の Δc_p^{-1} の周波数依存性

① V_α の圧力依存性に関する考察

図 8.73 より、 V_α には圧力依存性があり、CR45 の場合も CR65 の場合も、作用する圧力が上昇すると V_α は減少してゆくことが分かる。このことから、高分子の動的不均一構造や協同運動性は圧力によっても変化すると考えられる。さらに圧力の上昇に伴い、カーボンブラックの配合量に関わらず V_α はある一定値に収束してゆくと考えられる。しかしながらこのような傾向は、ゴムが硬化する前の中程度の圧力(約 5.5MPa)までの結果によるものであり、ゴムが硬化し、応力-ひずみ曲線が立ち上がる領域における CRR の評価が今後の課題である。この課題を解決するためには、さらに高圧を作用させることが可能な圧縮パンを作成する必要がある。

② 圧力による V_α の周波数依存性の変化に関する考察

図 8.74 と図 8.75 より、 V_α の周波数依存性は圧力が作用することにより弱くなることが分かった。このような傾向はゴムにカーボンブラックを配合した場合と同様であり、圧力は CRR が大きくなるのを阻害するような働きがあると考えられる。 $2\delta T$ と Δc_p^{-1} の周波数依存性を比較してみると、 Δc_p^{-1} はほぼ変化しないにもかかわらず、 $2\delta T$ は周波数依存性が変化している。特に $2\delta T$ は圧力が作用すると大きくなるので、圧力により物質内部の温度分布が大きくなり、その結果 V_α が小さくなったと考えられる。

8.7.10 CRR の体積 V_α と $m(T_g)$ の関連性

CR における V_α と $m(T_g)$ の関係を以下の図 8.80 に示す. この図から V_α と $m(T_g)$ の間には比例関係があることが分かる. $m(T_g)$ は T_g における流動の活性化エネルギーを表しているため, CRR が大きいと流動の活性化エネルギーが大きいと考えられる. また, 式 8.33 を用いれば次のような関係式が書ける.

$$m(T_g) = \frac{\Delta E}{RT_g} \propto V_\alpha \quad \text{式 8.58}$$

ここで, ΔE は流動の活性化エネルギーである. また, R は気体定数, T_g はガラス転移温度なので, より簡潔に書くと式 8.58 は, 式 8.59 となる.

$$\Delta E \propto V_\alpha \quad \text{式 8.59}$$

このような関係から, CRR が大きくなると流動の活性化エネルギーが増大し, 粘度が高くなることが理解できる. このように, 粘度, 流動の活性化エネルギー, CRR の体積は比例の関係にあるといえる.

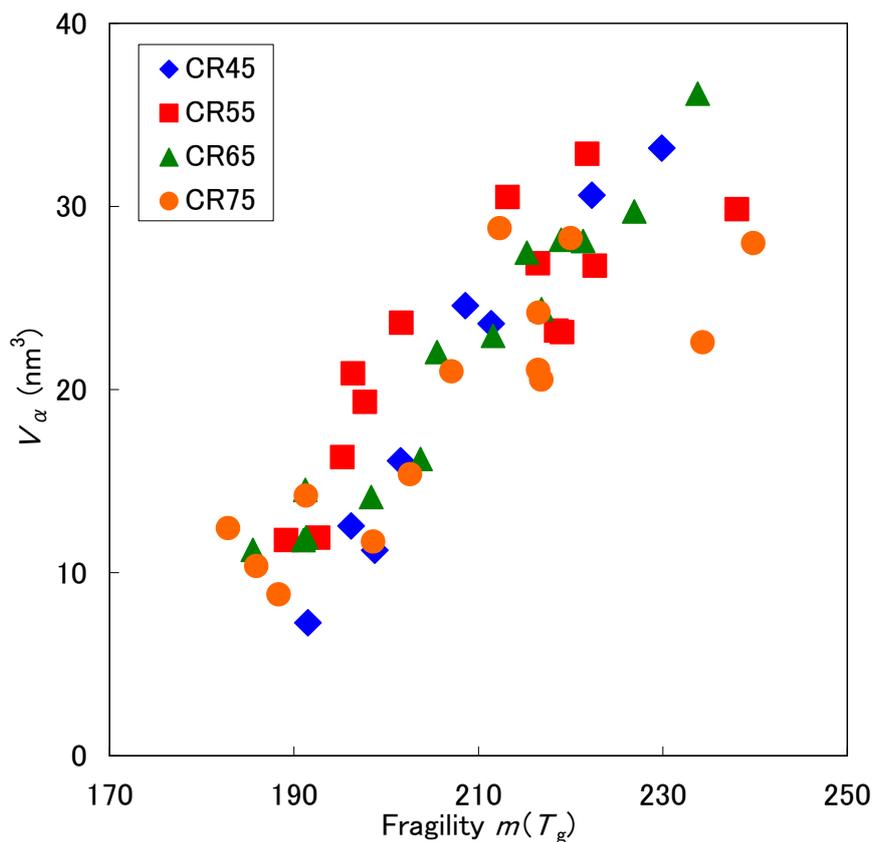


図 8.80 CR における V_α と $m(T_g)$ の関係

8.7.11 CRR の体積 V_α と $\tan\delta_{\max}$ の関連性

周波数の異なる CR における V_α と $\tan\delta_{\max}$ の関係を図 8.81, 四種類のゴムにおける V_α と $\tan\delta_{\max}$ の関係を図 8.82 示す. V_α と $\tan\delta_{\max}$ はどちらも T_g における物性量である.

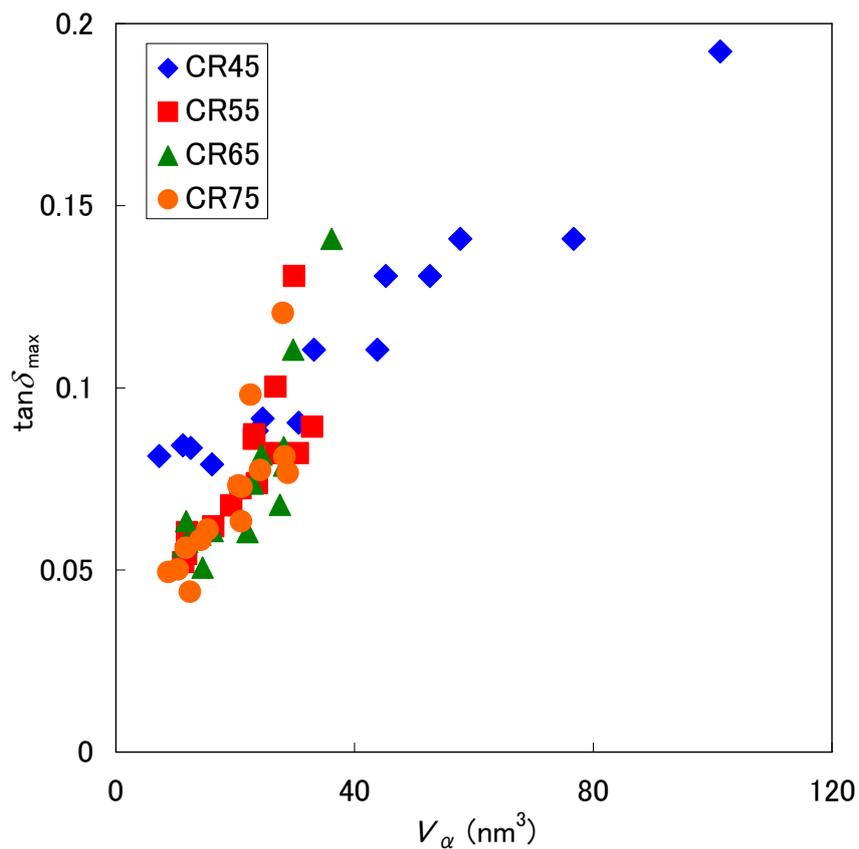


図 8.81 V_α と $\tan \delta_{\max}$ の関係(CR)

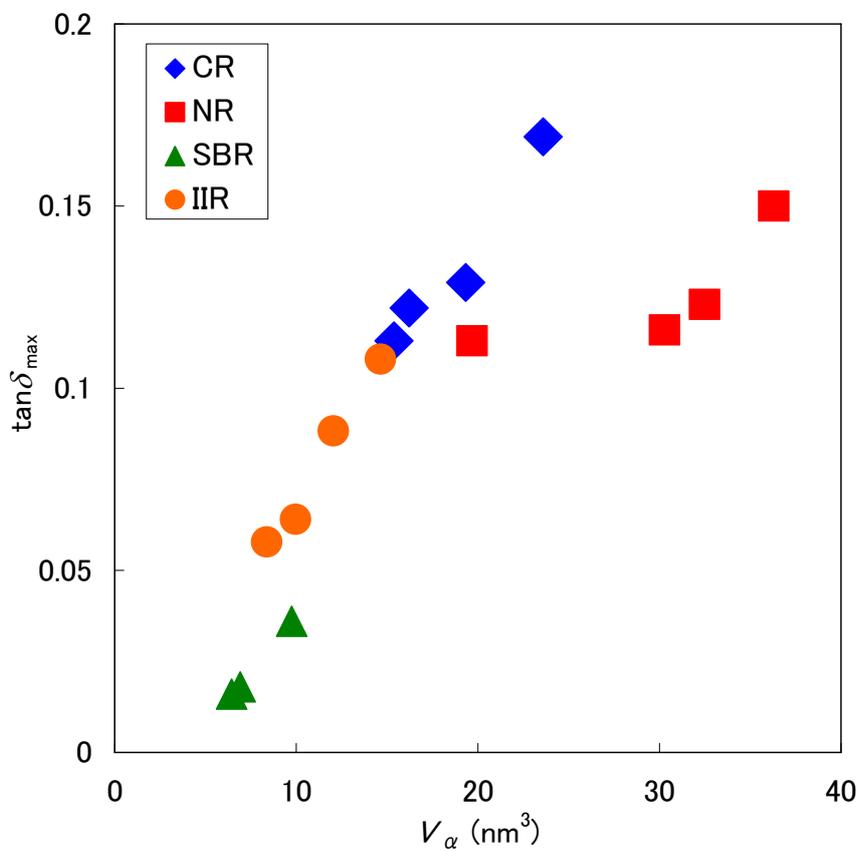


図 8.82 V_α と $\tan \delta_{\max}$ の関係(CR, NR, SBR, IIR)

図 8.81 図 8.82 から V_α と $\tan\delta_{\max}$ の間には比例関係があることが分かる。 $\tan\delta_{\max}$ は T_g における振動エネルギー吸収性を表しているため、CRR が大きいほど T_g における振動エネルギー吸収性が大きいと考えられる。したがって、前節での内容も含めてまとめると、 T_g においては、CRR の体積 V_α 、流動の活性化エネルギー ΔE 、 $\tan\delta_{\max}$ が比例関係にある。

8.7.12 協同運動性による粘度と振動エネルギー吸収の記述

本節では CRR、活性化エネルギー、分子鎖同士の内部摩擦を用いて、粘度の温度依存性と振動エネルギー吸収の温度・周波数依存性について記述する。

① 粘度の温度依存性

粘度の温度依存性は CRR や流動の活性化エネルギーにより記述される。図 8.83 上半分に示すように、粘度は T_g で急激に上昇し、 T_∞ に向かって発散するように振る舞う。これは T_g では CRR が大きくなり、流動の活性化エネルギーが増大するためである。したがって、粘度の温度依存性における CRR や流動の活性化エネルギーの変化は図 8.83 上半分に示すようになる。また、図 8.83 下半分に DMA を行った際に測定される貯蔵弾性率 G' の温度依存性を示した。図からも分かるとおり、粘度と貯蔵弾性率の温度依存性は類似しており、どちらも T_g で急激に増大する。このことから、流動の活性化エネルギーは貯蔵弾性率の温度依存性も記述していると考えられる。

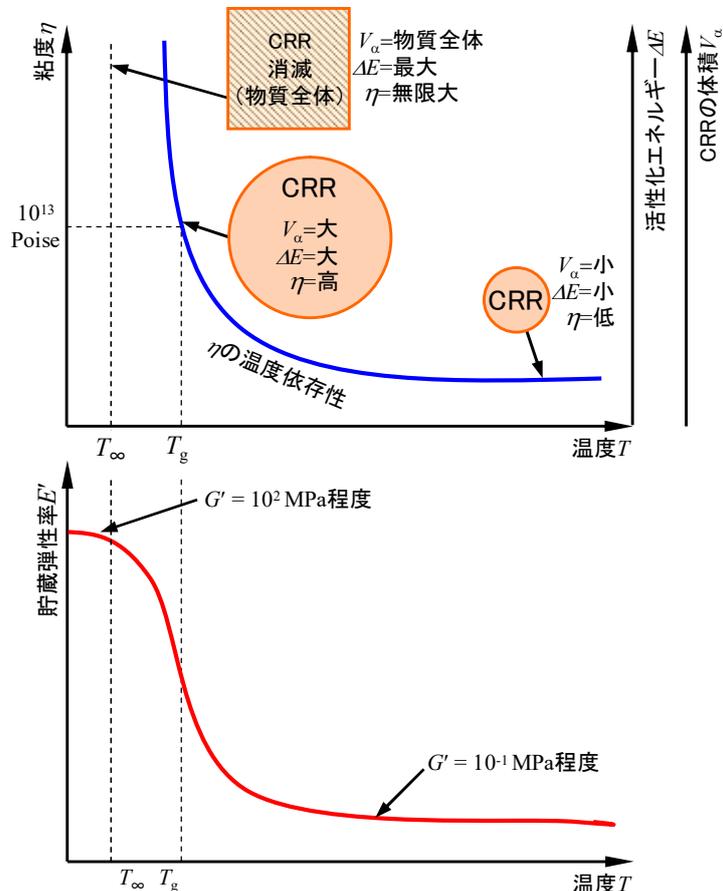


図 8.83 CRR を用いた粘度の温度依存性の記述

②振動エネルギー吸収性の温度・周波数依存性

$\tan\delta$ で表される振動エネルギー吸収性の温度依存性は、CRR の体積ではなく物質内にある全CRR の表面積を用いて説明できる。振動エネルギー吸収は分子鎖間で起こる内部摩擦に起因しているが、CRR 内の分子鎖は全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 8.84 に様に 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。

CRR を用いて振動エネルギー吸収性の周波数依存性について考察してみる。周波数が上昇してゆくと CRR は小さくなるため、全 CRR の表面積は増大する。これにより、図 8.85 示すような $\tan\delta$ の周波数依存性が表れると考えられる。これを DMA により得られた実際の $\tan\delta$ の周波数依存性(図 7.86)と比較してみると、定性的にはあるが一致することが分かった。したがって、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。

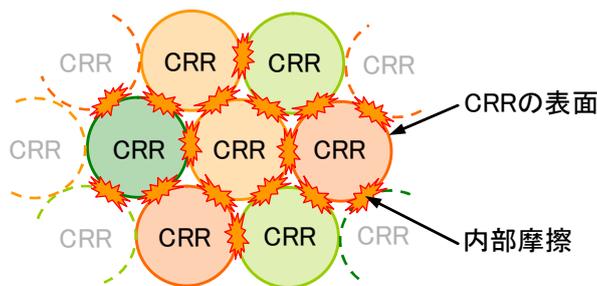


図 8.84 CRR 間で生じる内部摩擦

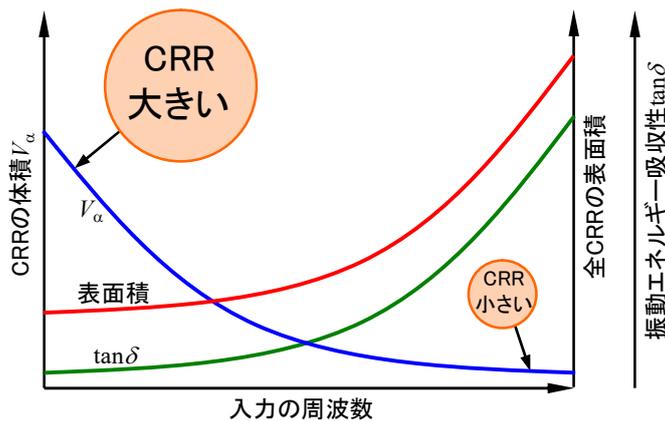


図 8.85 CRR を用いた振動エネルギー吸収性の周波数依存性の記述

次に、CRR を用いて振動エネルギー吸収性の温度依存性について考察してみる。まず、 T_g 以下では、図 8.86 (A) のように物質全体が巨大なひとつの CRR のようになってしまうため、内部摩擦は生じない。したがって振動エネルギー吸収性は限りなくゼロに近くなる。次に、温度が T_g 付近になると、図 8.86 (B) に示すように大きな CRR が形成され、わずかではあるが内部摩擦

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

が生じる。さらに T_g 付近では分子鎖を運動させるためにエネルギーが消費されるので、振動エネルギー吸収性はピークとなる。 T_g 以上では、分子鎖を運動させるためにエネルギーは必要なくなるが、図 8.86 (C) のように CRR が小さくなり、全 CRR の表面積が増大し、内部摩擦による振動エネルギー吸収が発揮される。以上のように CRR と分子鎖を運動させるためにエネルギーを用いることで、図 8.87 にまとめるように振動エネルギー吸収性の温度依存性を説明できると考えられる。

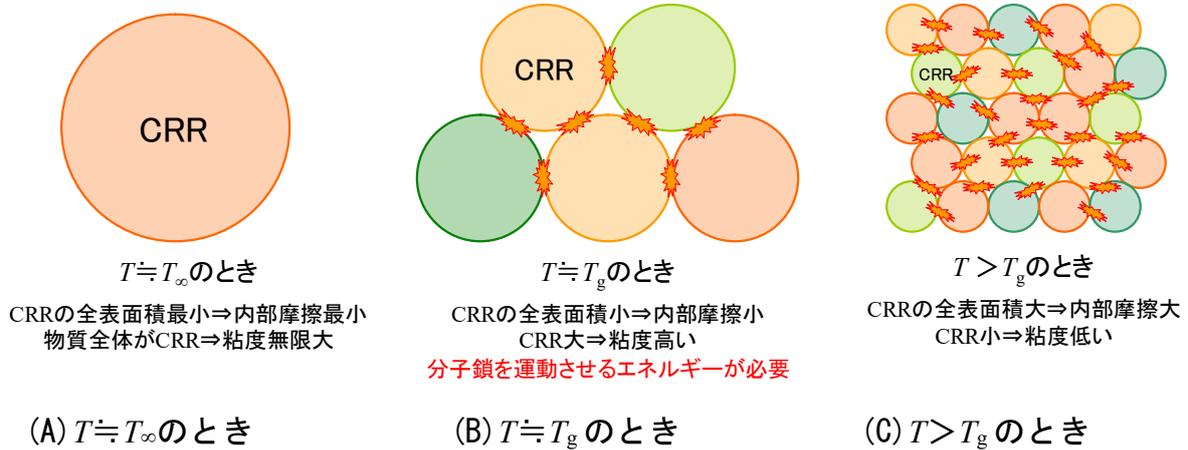


図 8.86 温度による CRR の変化

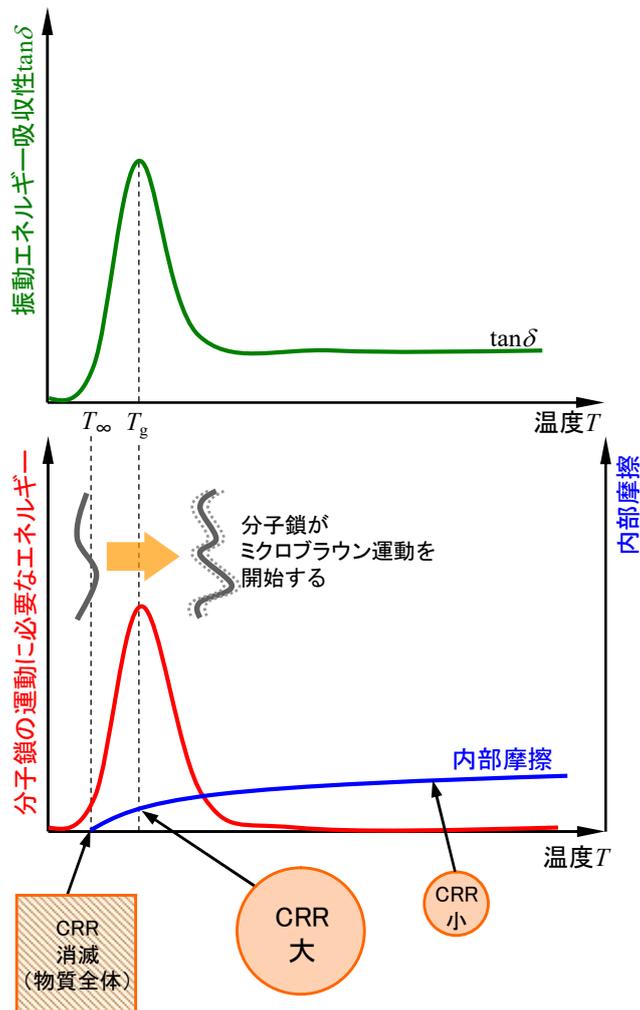


図 8.87 CRR を用いた振動エネルギー吸収性の温度依存性の記述

8.7.13 TMDSC によるゴムの協同運動領域の評価に関するまとめ

本研究ではゴムについて TMDSC を行い、協同運動領域(CRR)の体積 V_{α} を算出した。そして V_{α} 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、圧力依存性について検討した。さらに算出された V_{α} と $m(T_g)$ 、活性化エネルギー ΔE 、 $\tan \delta_{\max}$ の関連性について検討した。その結果を以下にまとめる。

- ① TMDSC によりゴムの動的比熱を測定し、CRR の体積 V_{α} を算出することができた。
- ② V_{α} には周波数依存性があり、周波数が上昇すると V_{α} は減少してゆく。
- ③ V_{α} には温度依存性があり、温度が上昇すると V_{α} は減少してゆく。
- ④ V_{α} はカーボンブラック配合量の増加に伴い減少していく。
- ⑤ カーボンブラックを配合することで、 V_{α} の温度依存性は弱くなる。
- ⑥ 作用する圧力が高くなるにつれて V_{α} は小さくなり、 V_{α} の周波数依存性は弱くなる。
- ⑦ T_g 付近における物性値である V_{α} 、 ΔE 、 $\tan \delta_{\max}$ の間には比例関係がある。
- ⑧ CRR の体積が大きくなると流動の活性化エネルギーが増大し、粘度が高くなる。このように CRR の大きさによって粘度の温度依存性が記述できる。
- ⑨ 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、振動エネルギーが吸収される。
- ⑩ CRR が小さく、物質内の全 CRR の表面積が大きいほど内部摩擦は大きい。
- ⑪ 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 DMA による実験結果と定性的にはあるが一致する。
- ⑫ 振動エネルギー吸収性の温度依存性は、CRR の変化とガラス転移領域で分子鎖の運動を開始させるためのエネルギー散逸の二つの要素を用いて記述される。

8.8 ゴムの協同運動性と力学特性の関連

8.8.1 目的

8.7 章では協同運動領域(Cooperatively Rearranging Region : CRR)の体積 V_α を算定した. 本章では熱分析により求められた CRR の体積と力学試験により求められたゴムの力学的性能を比較し, これらの関連性をもとにカーボンブラック配合量によるエネルギー吸収性の変化やゴムの補強メカニズムについて考察した.

8.8.2 CRR の体積とエネルギー吸収性の関連

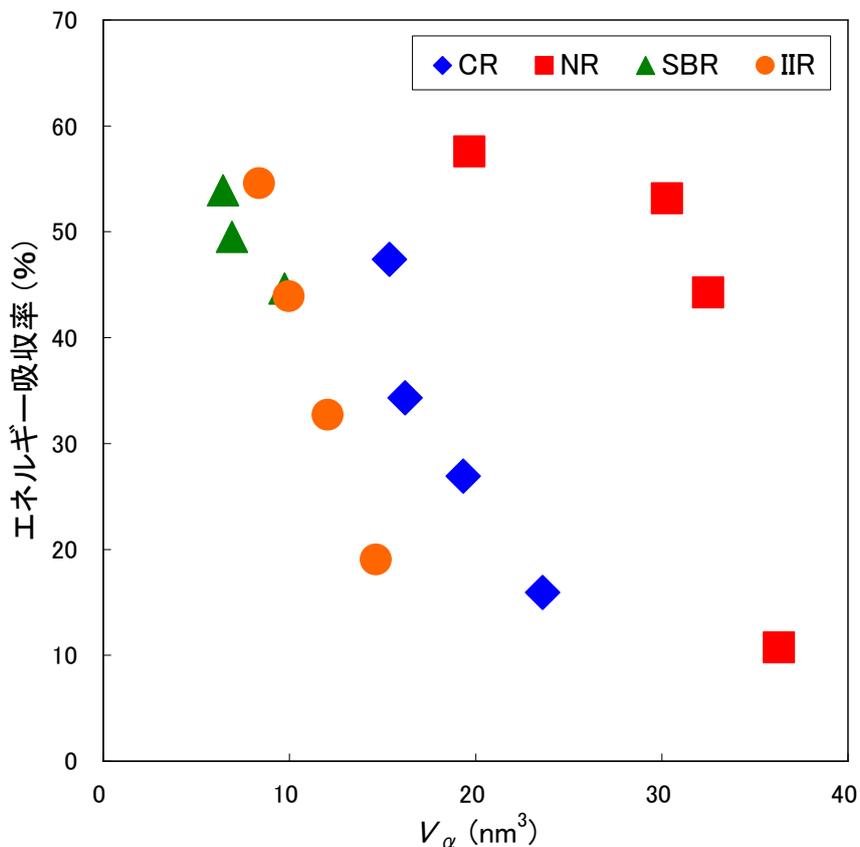
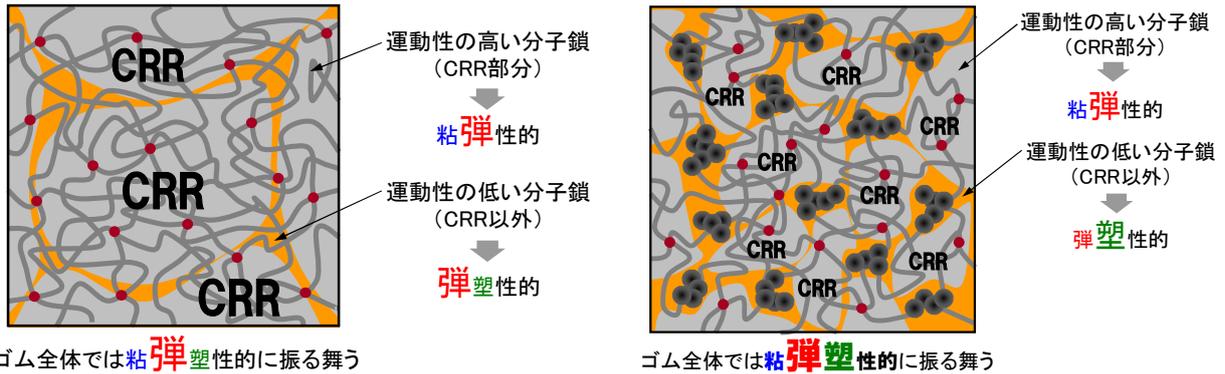


図 8.88 V_α とエネルギー吸収率の関係

図 8.88 に V_α と圧縮試験により 900N 作用させた際のエネルギー吸収率の関係を示す. これによると, CRR が小さいほど大変形させた場合のエネルギー吸収性が高いことが分かる. カーボンブラック周辺には CRR 内の分子鎖に比べ運動性の低い分子鎖が存在しており, CRR が小さいほど, 相対的に運動性の低い分子鎖が多くなる. このような運動性の低い分子鎖は硬くて変形しにくく, さらに復元しにくい性質を有しており, この部分は CRR 部分に比べ弾塑性的に振る舞うと考えられる. したがって, 図 8.89 に示すように CRR が小さくなると運動性の低い分子鎖が多くなり, ゴム全体として弾塑性的になると考えられる. これが原因となり, 力学試験で述べたようなカーボンブラック配合に伴うゴムの塑性化が生じると考えられる.



(A) カーボンブラックが少ない場合

(B) カーボンブラックが多い場合

図 8.89 CRR によるゴムの塑性化の記述

上で述べたような、CRR の体積とエネルギー吸収性の関係はゴムの種類が異なっても成立するが、量的な関係はゴムの種類によって異なる。このことから、大変形が作用した際のエネルギー吸収性は単純に CRR の体積だけで決定されるわけではなく、主鎖・側鎖の構造や分子量に関連があると考えられるが、現段階では不明であるため今後の課題とする。

8.8.3 CRR の体積と初期弾性率の関連

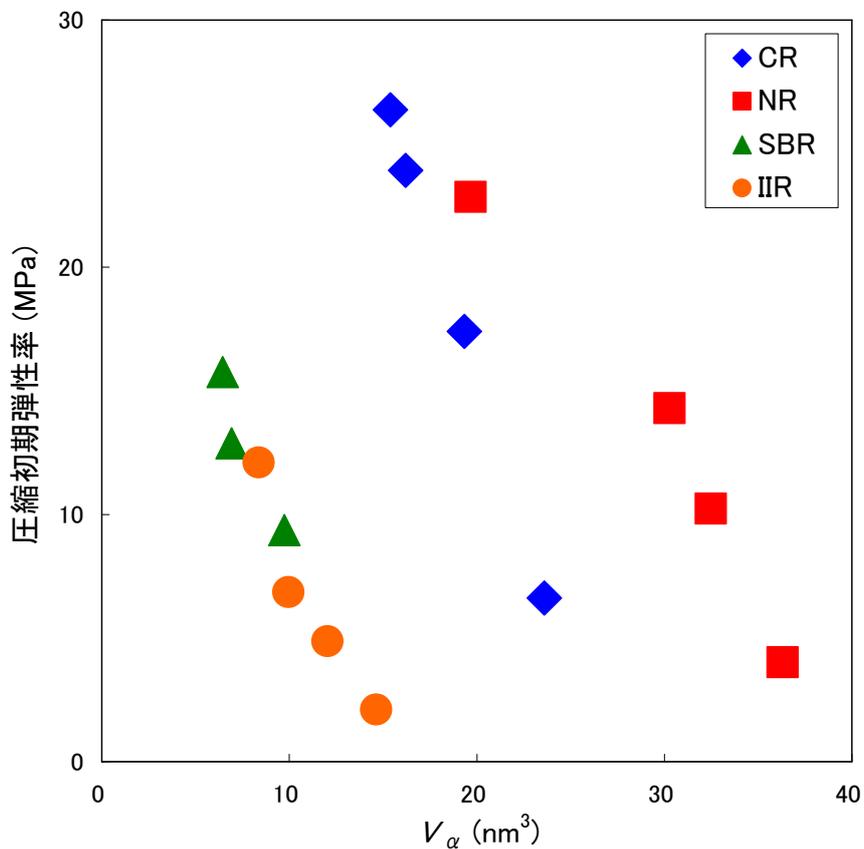


図 8.90 V_α と圧縮初期弾性率の関係

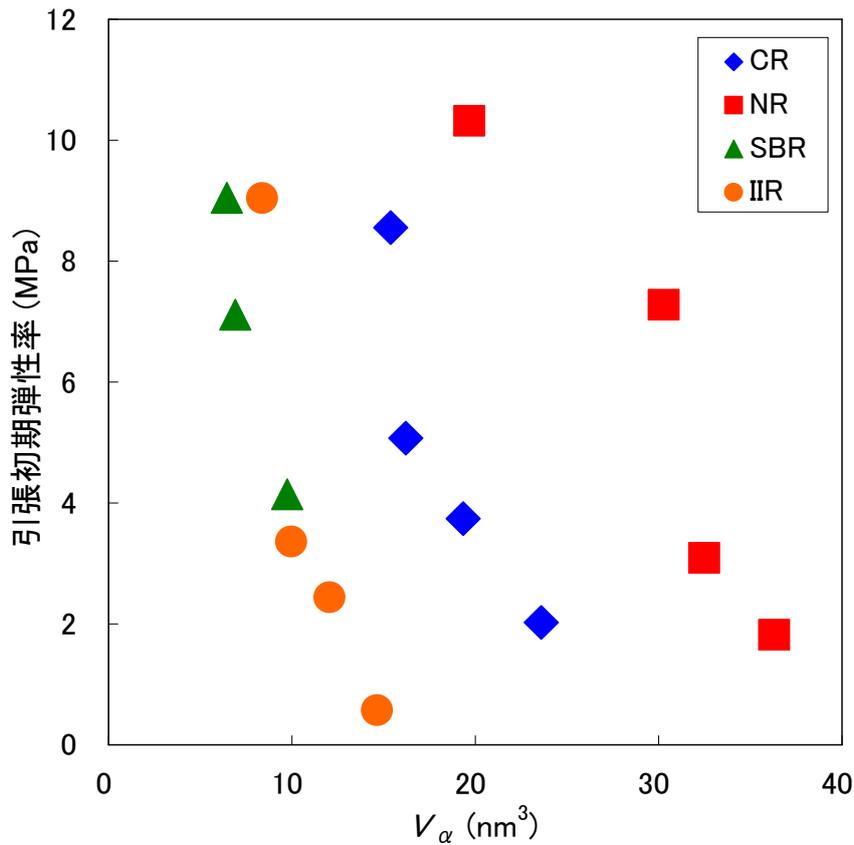
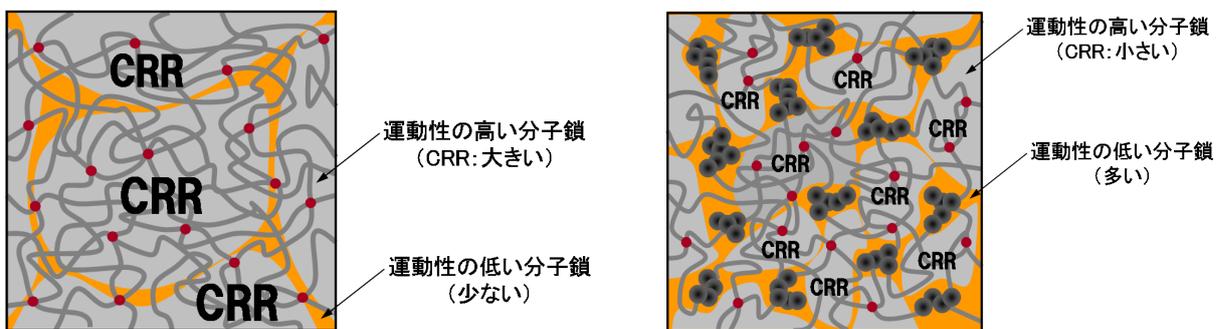


図 8.91 V_α と引張初期弾性率の関係

図 8.90 に V_α と圧縮初期弾性率の関係を示す. また, 図 8.91 に V_α と引張初期弾性率の関係を示す. これら二つのから, CRR が小さいゴムは圧縮の場合でも引張の場合でも初期弾性率が高く, 硬いということが分かる. 補強効果によりカーボンブラックを配合するとカーボンブラック周辺の分子鎖は運動性が低くなる. 図 8.92 に示すように CRR の小さいゴムでは相対的にカーボンブラック周辺の運動性の低い分子鎖が多くなると考えられる. したがって, 変形させる際に運動性の低い分子鎖を, 運動性が高い状態に励起せねばならず, 変形させるのに必要なエネルギーが多くなる. これは例えるならばバネが硬くなるイメージである. この結果として初期弾性率が上昇したと考えられる.



(A) カーボンブラックが少ない場合

(B) カーボンブラックが多い場合

図 8.92 CRR による初期弾性率の記述

8.8.4 CRR の体積と破断強度・破断ひずみの関連

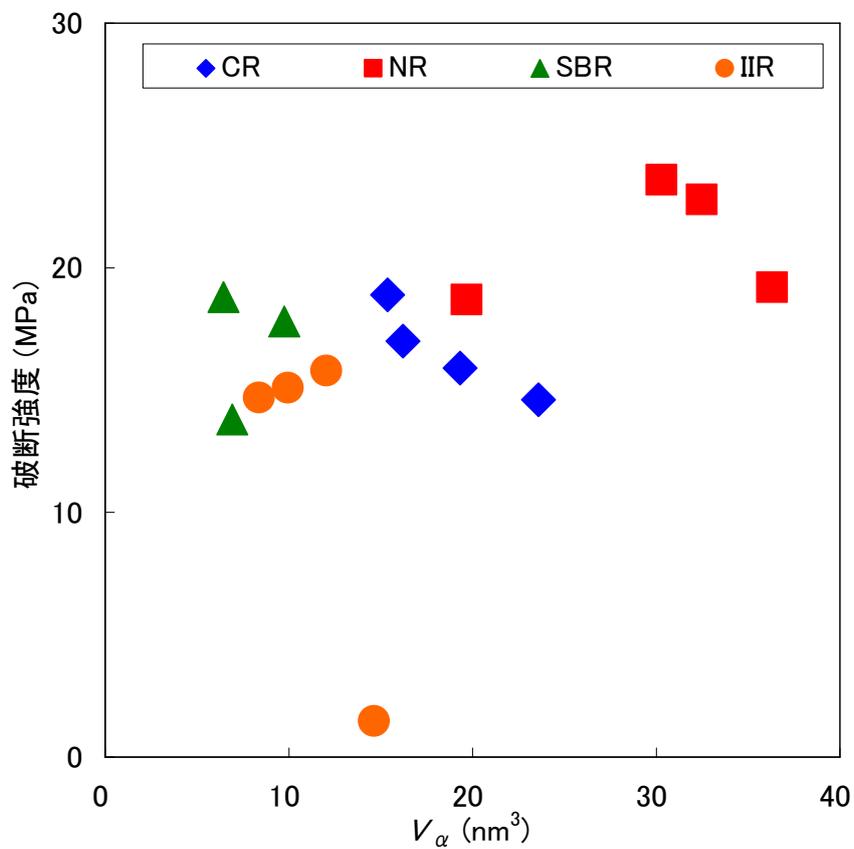


図 8.93 V_α と破断強度の関係

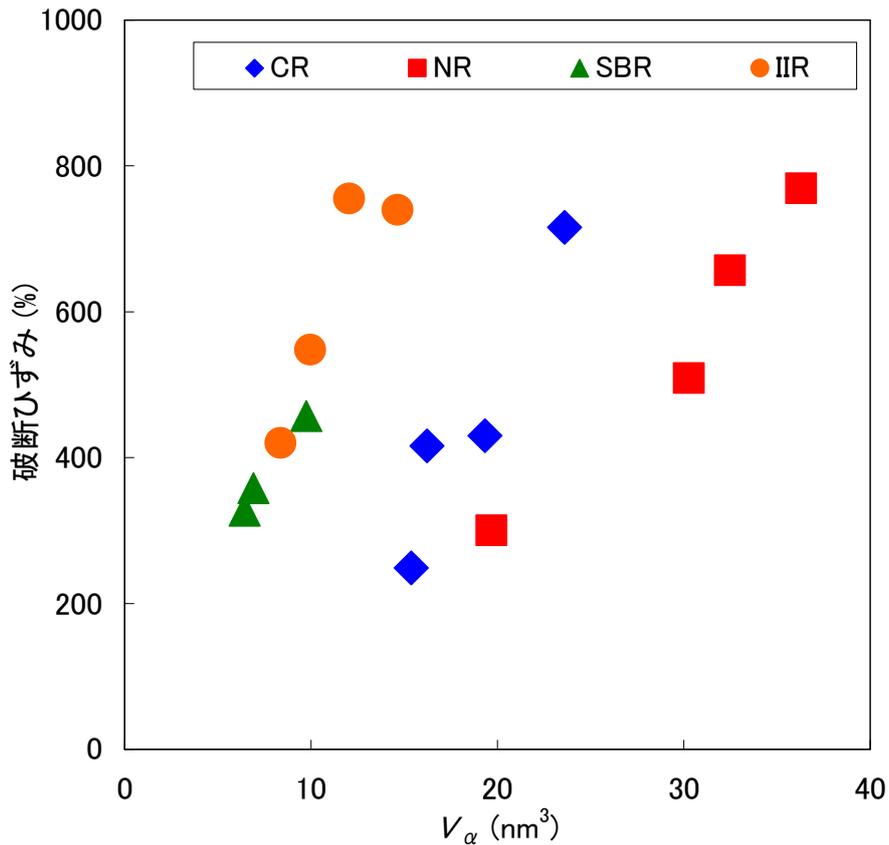
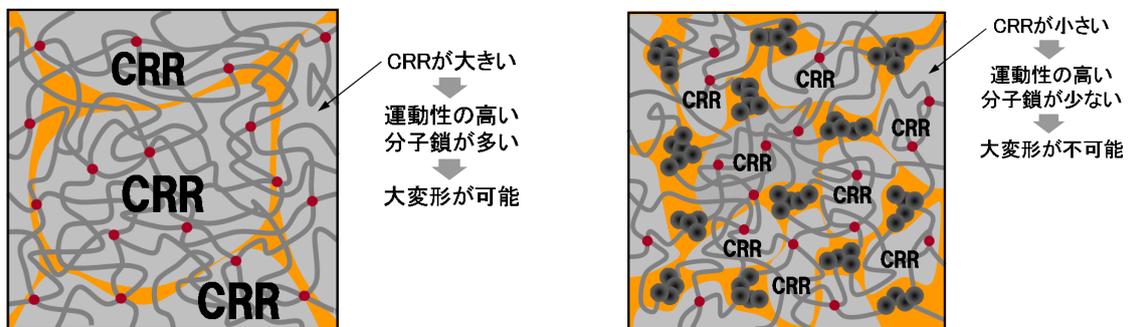


図 8.94 V_α と破断ひずみの関係

図 8.93 に V_α と破断強度の関係を示す. また, 図 8.94 に V_α と破断ひずみの関係を示す. 図 8.93 から, CRR の大きさと破断強度の間に関連性は無いことが分かる. このことから, ゴムの破断強度はゴムの種類によりほぼ決定されると考えられる. 一方, 図 8.94 からは CRR の大きいゴムほど破断ひずみが大きく, 良く伸びるゴムであるということが分かる. これには, 運動性が高く, 大きく変形可能な分子鎖がどれぐらい存在しているかが関係していると考えられる. 図 8.95(A) のように CRR が大きければ運動性の高い分子鎖は多くなるので, 破断までの変形量は多くなり, 逆に, 図 8.95(B) のようにカーボンブラック補強により運動性が低下した分子鎖が多くなると, CRR は小さくなり, 運動性の高い分子鎖は少なくなると考えられる. このように初期弾性率の場合とは逆に, 運動性が高く CRR に含まれるような分子鎖の存在が破断ひずみに影響を与えると考えられる.



(A) カーボンブラックが少ない場合

(B) カーボンブラックが多い場合

図 8.95 CRR による破断ひずみの変化の記述

8.8.5 CRR の体積と応力緩和速度の関連

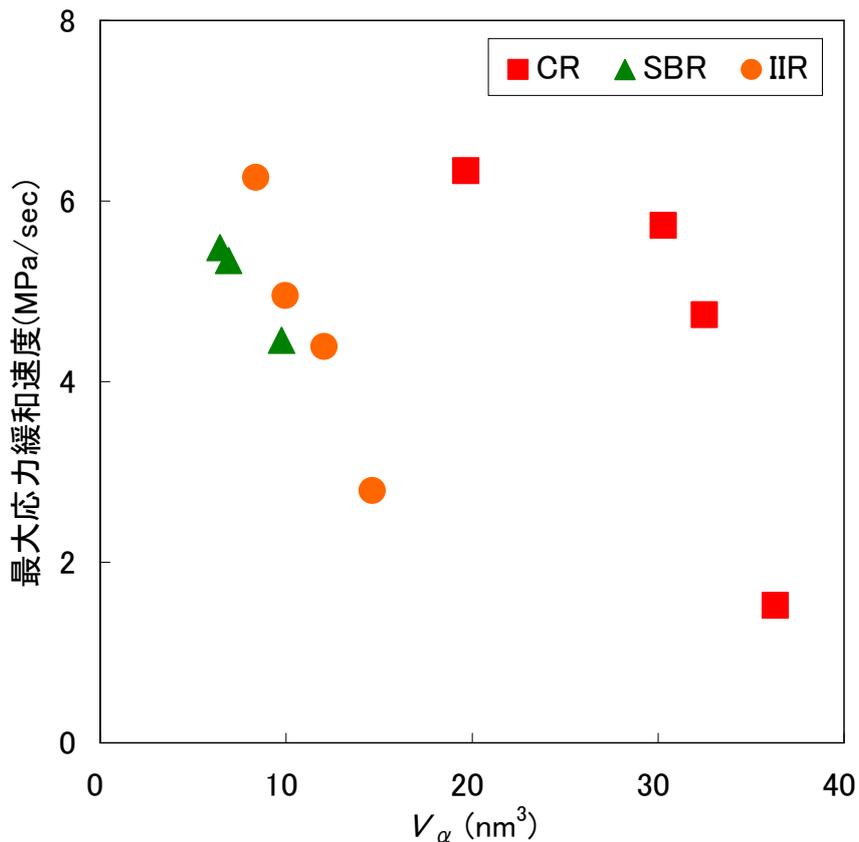


図 8.96 V_α と最大応力緩和速度の関係

図 8.96 に V_α と最大応力緩和速度の関係を示す. この図より V_α が小さいほど応力を緩和する速度が速いといえる.

このことは以下のように考察される. 応力が作用した瞬間に, 応力は CRR に含まれる運動性の高い分子鎖とカーボンブラック周辺の運動性の低い分子鎖の二つにそれぞれ作用する. カーボンブラック周辺の運動性の低い分子鎖は応力が作用することにより塑性変形を生じ, 応力を緩和してゆく. 一方, CRR 内の分子鎖に作用する応力は弾性変形となり一時的に蓄えられるものの, 分子鎖のすり抜けにより徐々に塑性変形となる. このため CRR 内の分子鎖が伝える応力は徐々に低下してゆく. カーボンブラック配合量が増加すると, 同じ応力を作用させてもカーボンブラック周辺の運動性の低い分子鎖が負担する応力が大きくなり, 応力緩和の速度が上昇したと考えられる.

8.8.6 ゴムの協同運動性と力学特性の関連についてのまとめ

本章ではゴムの協同運動領域(CRR)の体積と力学特性を比較し, カーボンブラック配合量によるエネルギー吸収性の変化やゴムの補強メカニズムについて考察した. その結果を以下に示す.

- ①CRR の小さなゴムほど大変形が作用した際のエネルギー吸収性に優れる.
- ②カーボンブラック周辺の運動性の低い分子鎖は弾塑性的に振る舞う.

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

- ③カーボンブラックの配合量が増加して CRR が小さくなり、相対的にカーボンブラック周辺の運動性の低い分子鎖が多くなると、ゴムは全体的に塑性化する。
- ④さらに③が原因となり大変形が作用した際のエネルギー吸収量が増大する。
- ⑤CRR 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。
- ⑥CRR 内の分子鎖は運動性が高いため変形しやすく、CRR の大きなゴムほど破断ひずみが大きくなる。
- ⑦CRR が小さく、カーボンブラック周辺の運動性の低い分子鎖の多いゴムほど塑性変形をすることで応力を緩和するため、応力緩和速度が上昇する。

第9章

結論

第9章 結論

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にもかかわらず、その殆どが緩衝材の形状や耐震効果に関するものであるため、より高性能な緩衝材を開発するための基礎的な検討として、ゴムという材料そのものに着目し、種類や配合といった観点からの研究を行った。

本研究では、一般的な力学試験として圧縮試験、応力緩和試験、引張試験、動的粘弾性測定を行い、緩衝ゴムとして用いる上で重要なエネルギー吸収性と初期弾性率を評価した。さらに、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(TMDSC)を用いて、種類や配合の異なるゴムのガラス転移領域における動的比熱を測定した。得られた複素比熱より、ガラス転移領域における協同運動領域(Cooperatively Rearranging Region : CRR)の体積を算定した。

このようにして求められた力学的性能と熱的物性について、個別に考察すると共に、二つの関連性について考察した。これら研究全体を通しての結論と考察を以下にまとめる。

9.1 ゴムの力学的性能について

- ①ゴムのエネルギー吸収性と初期弾性率はひずみ速度など入力の変化により変化する。特に桁間衝突のようにひずみ速度が速い場合、エネルギー吸収性は圧縮試験により測定された場合よりも低くなる。また初期弾性率は高くなる。
- ②繰返し載荷した場合、ゴムのエネルギー吸収性は低下してゆくが、載荷回数が三回程度になるとほぼ一定値になる。
- ③ゴムに補強材として配合されるカーボンブラックの量が増加すると、エネルギー吸収性と初期弾性率は上昇してゆく。これはカーボンブラックを配合することによりゴムの分子鎖の運動性が低下し、塑性的になってゆくことに起因している。
- ④ゴムの種類に関係なく、短時間での応力緩和量が多いゴムほどエネルギー吸収性が高い。このようなゴムは桁間衝突のような短時間の間でも高いエネルギー吸収性を示す。
- ⑤補強材であるカーボンブラックの配合量が増大してゆくと、破断ひずみは小さくなってゆく。一方、破断強度は特定のカーボンブラック配合量で最大値をとる。
- ⑥ゴムの引張応力-引張ひずみ曲線は非線型であり、ひずみが 400%以下の領域であれば、Neo-Hookean 式や Mooney-Rivlin 式により記述できるが、500%以上のひずみ領域で生じる応力ひずみ曲線の立ち上がり記述することはできない。これら二つの式には適用範囲があり、その範囲の中でのみ実験結果と良く一致する。
- ⑦逆 Langevin 関数を含む Treloar 式により引張・圧縮に関わらず広いひずみ領域でゴムの応力-

ひずみ曲線を記述できる。また、Treloar 式はゴムが硬化するような高ひずみ領域での記述に適している。

- ⑧ゴムの振動エネルギー吸収性は外力の周波数により変化し、周波数の上昇に伴い振動エネルギー吸収性は上昇してゆく。このような振動エネルギー吸収性の周波数依存性はゴムの種類により異なる。
- ⑨補強材であるカーボンブラックの配合量が増加すると、内部摩擦が大きくなり、振動エネルギー吸収性は上昇するが、逆に多くなりすぎると、振動エネルギー吸収性は低下する。このように、ゴムの配合によりゴムの動的粘弾性は変化する。

9.2 ゴムの熱的物性について

- ①クロロプレンゴムは Fragile ガラスに分類できる。また、カーボンブラック配合量が増加すると、ゴムは Fragile ガラスから Strong ガラスに近づく。
- ②TMDSC によりゴムの動的比熱を測定し、それから求めた複素比熱により協同運動領域(CRR)の体積 V_{α} を算出することができた。
- ③CRR の体積 V_{α} には周波数依存性、温度依存性がありカーボンブラック配合量依存性、圧力依存性が存在する。また、カーボンブラック配合量により V_{α} の周波数依存性は弱くなる。
- ④CRR の体積が大きくなると流動の活性化エネルギーが増大し、粘度が高くなる。このように CRR の大きさによって粘度の温度依存性が記述できる。ガラス転移領域では CRR が特に大きくなるので、流動の活性化エネルギーは急激に増大し、粘度も急激に高くなる。
- ⑤CRR 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、振動エネルギーが吸収される。このため、CRR が小さく、物質内の全 CRR の表面積が大きいほど内部摩擦は大きい。
- ⑥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 DMA による実験結果と定性的には一致する。
- ⑦振動エネルギー吸収性の温度依存性は、CRR の変化とガラス転移領域で分子鎖の運動を開始させるために必要となるエネルギーの二つの要素を用いて記述される。

9.3 力学的性能と熱的物性の関連について

- ①CRR 内の分子鎖は運動性が高く、容易に変形や復元するので粘弾的に振る舞う。一方、カーボンブラック周辺の運動性の低い分子鎖は CRR に属することなく、変形しにくく復元しに

くいため、弾塑性的に振る舞う。

- ②CRR の小さなゴムほど、カーボンブラック周辺の運動性の低い分子鎖が多く、この部分が弾塑性的に振る舞うことで、ゴム全体は塑性的になり、大変形が作用した際のエネルギー吸収性が高くなる。
- ③CRR 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。
- ④CRR 内の分子鎖は運動性が高く変形しやすいため、CRR の大きなゴムほど破断ひずみが大きくなる。
- ⑤協同運動領域(CRR)を用いることで、ゴムの塑性化によるエネルギー吸収性の上昇、粘度の温度依存性、振動エネルギー吸収の周波数依存性と温度依存性、カーボンブラック補強のメカニズムなどを説明することができた。

9.4 緩衝ゴムの材料設計についての検討

本研究での結果をもとに緩衝ゴムの材料設計について検討した。

まず、緩衝ゴムに要求される性能は衝突力の低減効果とエネルギー吸収性の二つである。衝突力の低減には軟らかく変形の大きい材料が適している。したがって、補強材や架橋剤をなるべく少なく抑えた初期弾性率が低いゴムが望ましいと考えられる。一方、エネルギー吸収性については、大変形した際のエネルギー吸収量を多くするために、変形した後復元しにくい塑性的なゴムが望ましいと考えられる。したがって、カーボンブラックなど補強材を多量に配合することで、運動性の高い分子鎖からなる協同運動領域(CRR)の体積を減らし、運動性が低く弾塑性的に振る舞う分子鎖の多い塑性的なゴムが望ましいといえる。このように、衝突力の低減効果とエネルギー吸収性は二律背反であるといえる。しかしながら、ゴムは鋼材等の一般的な土木材料に比べ非常に初期弾性率が低いことを考慮すれば、カーボンブラックなどの補強材の配合量やひずみ速度による弾性率の上昇は非常にわずかな変化であるといえる。

したがって、より高性能な緩衝ゴムを作成するためには、エネルギー吸収性の高いゴムを選択すると共に、補強材を多く配合しゴムに塑性的な性質を付与すればよい。また、カーボンブラックなどの補強材には適量であれば耐候性や破断強度を高める効果も期待できる。

9.5 今後の課題

今後の主な課題と考えられるものを以下に示す。

①具体的な配合剤の量の決定

本研究では補強材であるカーボンブラックの配合量によるゴムの性能の変化について検討したが、どの程度までカーボンブラックの量を増やすことができるのか、具体的な量は不明のままである。したがって、さらにカーボンブラック配合量の多いゴムや少ないゴムについて検討

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

する必要がある。また、ゴム製品に必ずと言ってよいほど配合される増容材についての検討も今後行うべきである。

②実物大緩衝ゴムによる性能確認

材料についての検討を踏まえて、実物大の緩衝ゴムを作成し、性能を確認する。

③引張試験の精度向上

現状では試験体のすべりやチャック部での破断が起こるので、正確な応力-ひずみ関係を求めるために、画像処理による正確なひずみ量の測定が必要となる。

④TMDSCによる他のゴム，他の高分子の測定

本研究ではクロロプレンゴムの測定が比較的容易であるという点から多く実験されてきた。今後は他のゴムや他の高分子に測定範囲を広げ、結果を比較する必要がある。

参考文献

第1章 序論

- 1.1)日本道路協会：道路橋示方書・同解説，V 耐震設計編，1996.12.
- 1.2)西本安志，梶田幸秀，石川信孝，西川信二郎：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.
- 1.3)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.
- 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.
- 1.5)村上謙吉：レオロジー基礎論，産業図書，1993.2.
- 1.6)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.
- 1.7)園田佳巨，衛藤芳昭，石川信隆，生駒信康，彦坂熙：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.
- 1.8)潤田久也，川島一彦，庄司学，須藤千秋：高面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.
- 1.9)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.
- 1.10)村田清満，高山智弘，後藤貴士，山田正人，生駒信康，浮島徹：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.
- 1.11)日本熱測定学会：熱量測定・熱分析ハンドブック，丸善，1999.10.
- 1.12)E.Donth：The Grass transition, Springer Berlin, 2001.

第2章 落橋防止システム及び落橋防止用緩衝材

- 2.1)日本道路協会：道路橋示方書・同解説 V 耐震設計編，1996.12.
- 2.2)土木学会関西支部：緩衝型落橋防止システムに関する調査研究，土木学会関西支部講習会テキスト，2001.7.

第3章 ゴム製緩衝材・ゴム支承に関する研究の紹介

- 3.1)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.
- 3.2)庄司学，川島一彦，Anat Ruangrassamee，運上茂樹，足立幸郎，長屋和宏：桁間衝突の影響に対するゴム製緩衝装置の有効性に関する実験的検討，構造工学論文集，Vol.45A，pp.891-902，1999.3.
- 3.3)皆川勝，藤谷健，高岸太一，長嶋文雄：ゴム又は鋼管製緩衝装置を有する免震橋の地震時挙動に関する研究，鋼構造年次論文報告集，第8巻，pp.163-170，2000.11.
- 3.4)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.

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

- 3.5)園田佳巨, 衛藤芳昭, 石川信隆, 生駒信康, 彦坂熙: 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.
- 3.6)潤田久也, 川島一彦, 庄司学, 須藤千秋: 高面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.
- 3.7)西本安志, 梶田幸秀, 石川信孝, 西川信二郎: 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.
- 3.8)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.
- 3.9)村田清満, 高山智弘, 後藤貴士, 山田正人, 生駒信康, 浮島徹: 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.
- 3.10) 園田佳巨, 西本安志, 石川信隆, 彦坂熙: 落橋防止用矩形状ゴム製緩衝材の性能評価法に関する基礎的考察, 土木学会論文集, No.689/I-57, pp.215-224, 2001.10.
- 3.11)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.
- 3.12)杉本博之, 溝江実, 山本吉久, 池永雅良: 天然ゴム支承の低温耐候性に関する研究, 土木学会論文集, No.693/VI-53, pp.73-86, 2001.12.
- 3.13)潤田久也, 山崎智之, 大島俊之, 中村昌弘: 寒冷地気温変動下における高減衰ゴム支承材内部温度の応答確認実験及び数値解析, 土木学会論文集, No.773/I-69, pp.113-123, 2004.10.
- 3.14)鈴木英世, 間山正一, 竹内幹雄, 朝倉正雄: フェライト混練高減衰積層ゴムの開発, 土木学会論文集, No.433/V-15, pp.101-109, 1991.8.

第4章 高分子のガラス転移・ゴムの種類と配合

- 4.1)市村禎二郎, 榎敏明ら: 理工系 基礎化学, 講談社サイエンテフィク, 2006.1.
- 4.2)神戸哲, 西出英一ら: わかりやすい基礎化学, 講談社サイエンテフィク, 2000.4.
- 4.3)西敏夫, 長谷川正木: 高分子基礎科学, 昭晃堂, 2002.3.
- 4.4)中浜精一, 野瀬卓平ら: エッセンシャル高分子科学, 講談社サイエンテフィク, 1993.3.
- 4.5)村上謙吉: レオロジー基礎論, 産業図書, 1993.2.
- 4.6)日本熱測定学会: 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善, 1999.10.
- 4.7)松重和美, 船津和守: 高分子の熱物性, 共立出版, 1995.3.
- 4.8)原康夫: 詳解物理学, 東京教学社, 2004.4.
- 4.9)小野木重治: 化学者のためのレオロジー, 化学同人, 1990.7.
- 4.10)G.S.Fulcher: Journal of the American Chemical Society, 8,339,789 (1925)
- 4.11)山根正之ら: ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店, 1999
- 4.12)S.Weyer, M.Merzlyakov and C.Schich: Thermochemica Acta 377, 85-96 (2001)
- 4.13)E.N.da Andrade: Nature, 125,309 (1930)
- 4.14)慶伊富長, 小野嘉夫: 活性化エネルギー, 共立出版, 1997.10.
- 4.15)H.Eyring: Theory of Rate Process, McGraw-Hill, 1941.
- 4.16)A.K.Doolittle: Journal of Applied Physics, 21, 1471 (1951)
- 4.17)M.L.Williams et.al: Journal of the American Chemical Society, 77, 3701 (1955)
- 4.18)E.Leutheusser: Physical Review, A29, 2765 (1984)

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

- 4.19)E.Donth : The Grass transition, Springer Berlin, 2001.
- 4.20)C.A.Solunov : European Polymer Journal, J35, 1543 (1999)
- 4.21)A.Satier, J.M.Saiter, J.Grenet : European polymer Journal, 42, 213-219 (2006)
- 4.22)E.Donth : Journal of Non-Crystalline Solids, 53, 325-330 (1982)
- 4.23)T.A.Tran, S.Said, Y.Grohens : Composites part A 36, 461-465 (2005)
- 4.24)H.Huth, M.Beiner et.al : Thermochimica Acta 377, 113-124, (2001)
- 4.25)H.Hempel, G.Hempel et.al : Journal of Physical Chemistry B2000, 104, 2460-2466 (2000)
- 4.26)小松公栄 : ゴムのおはなし, 日本規格協会, 2002.4.
- 4.27)株式会社ブリヂストン : ブリヂストンの概要, 株式会社ブリヂストン, 2006.12.
- 4.28)横浜ゴム株式会社ホームページ : 役立つ基礎知識 第四回, <http://www.yrc.co.jp/mb-techno/use/>
- 4.29)国澤新太郎ら : ゴム材料選択のポイント, 日本規格協会, 1979.8.
 - 4.30)日本道路協会 : 道路橋示方書・同解説, V 耐震設計編, 1996.12.
- 4.31)古谷正之, 国澤新太郎 : ゴム技術ガイドブック, 日刊工業新聞社, 1969.7.
- 4.32)日本ゴム協会 : ゴム技術の基礎, 日本ゴム協会, 1995.5.
- 4.33)日本ゴム協会 : 日本ゴム協会誌 ゴム補強の化学 6 講 pp424-428, 日本ゴム協会, 2003.11.
- 4.34)日本ゴム協会 : ゴム技術入門, 丸善, 2006.4.
- 4.35)L.E.Nielsen : 高分子と複合材料の力学的性質, 化学同人, 1976.
- 4.36)梅本石油(株)ホームページ : カーボンブラックの構造, http://www.umeoil.com/products_ink_carbon.html

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

- 5.1)久保亮五 : ゴム弾性, 河出書房, 1952.4.
- 5.2)西敏夫, 長谷川正木 : 高分子基礎科学, 昭晃堂, 2002.3.
- 5.3)根本紀夫, 高原淳 : 高分子の力学物性, 共立出版, 1996.6.
- 5.4)村上謙吉 : レオロジー基礎論, 産業図書, 1993.2.
- 5.5)米沢富美子 : ブラウン運動, 共立出版, 1989.10.
- 5.6)梶山正登 : 物理学概論(上巻), 日刊工業新聞社, 1991.2.
- 5.7)L.R.G.Treloar : 高分子化学入門, 共立出版, 1976.11.
- 5.8)日本ゴム協会 : ゴム技術入門, 丸善, 2006.4.
- 5.9)日本ゴム協会 : ゴム技術の基礎, 日本ゴム協会, 1995.5.
- 5.10)G.Strobl : 高分子の物理, シュプリンガー・フェアラーク東京, 1998.10.
- 5.11)近角聡信 : 強磁性体の物理(上), 裳華房, 1984.7.
- 5.12)A.M.Kucherskii : Polymer Testing 22, 503-507 (2003)
- 5.13)L.Jarcki, A.Ziabicki : Polymer 43, 4063-4071 (2002)

第6章 ゴムの動的粘弾性挙動

- 6.1)村上謙吉 : レオロジー基礎論, 産業図書, 1993.2.
- 6.2)佐伯千歳 : 熱分析セミナーInfo-Days2004 資料, METTLER TOLEDO 株式会社, 2004.2.
- 6.3)戸原春彦ら : 防振ゴム, 日本鉄道車輛工業会, 1975.8.
- 6.4)日本ゴム協会 : ゴム技術入門, 丸善, 2006.4.

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

- 6.5)日本熱測定学会：熱量測定・熱分析ハンドブック，丸善，1999.10.
- 6.6)小野木重治：化学者のためのレオロジー，化学同人，1990.7.
- 6.7)I.W.Hamley：ソフトマター入門，シュプリンガー・フェアラーク東京，2002.10.
- 6.8)村田昌祥，丸山健司，長田剛，飯島正徳，皆川勝：熱量測定によるゴムのエネルギー吸収性の評価に関する研究，構造工学論文集，Vol.52A，pp.547-556，2006.3.

第7章 力学試験による緩衝ゴムの性能評価

- 7.1)K.Hong, A.Rastogi, G.Strobl：Macromolecules, 37, 10165-10173 (2004)
- 7.2)伊藤學：改訂 鋼構造学，コロナ社，2002.3.
- 7.3)吉川弘道：鉄筋コンクリートの設計，丸善，2003.6.
- 7.4)梶山正登：物理学概論(上巻)，日刊工業新聞社，1991.2.
- 7.5)西本安志，梶田幸秀，石川信孝，西川信二郎：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.
- 7.6)日本熱測定学会：熱量測定・熱分析ハンドブック，丸善，1999.10.
- 7.7)潤田久也，川島一彦，庄司学，須藤千秋：高面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.
- 7.8)日本ゴム協会：ゴム技術の基礎，日本ゴム協会，1995.5.
- 7.9)日本ゴム協会：ゴム技術入門，丸善，2006.4.
- 7.10)北原武詞，梶田幸秀，西本安志，鈴木智子，磯貝幸子：桁間衝突時の衝撃力緩和・エネルギー吸収能に与える緩衝材ゴム厚の影響，第6回地震時保有耐力法に基づく橋梁等構造の耐震設計に関するシンポジウム講演論文集，2003.1.
- 7.11)村上謙吉：レオロジー基礎論，産業図書，1993.2.
- 7.12)吉田純司，阿部雅人，藤野陽三：高減衰ゴム材料の構成則，土木学会論文集 No.710/I-60，209-224，2002.7.
- 7.13)日本規格協会：JIS ハンドブック 28 ゴム，日本規格協会，2003.10.
- 7.14)根本紀夫，高原淳：高分子の力学物性，共立出版，1996.6.
- 7.15)A.M.Kucherskii：Polymer Testing 22, 503-507 (2003)
- 7.16)L.Jarcki, A.Ziabicki：Polymer 43, 4063-4071 (2002)
- 7.17)日本免震構造協会：免震積層ゴム入門，オーム社，1997.9.
- 7.18)佐伯千歳：熱分析セミナーInfo-Days2004 資料，METTLER TOLEDO 株式会社，2004.2.
- 7.19)園田佳巨，島田英樹：固体力学，共立出版，2005.1.
- 7.20)元田良孝，萩原良二：地震工学概論，森北出版，2002.3.

第8章 熱分析によるゴムの物性評価

- 8.1)齋藤安俊：物質科学のための熱分析の基礎，共立出版，1990.12.
- 8.2)日本熱測定学会：熱量測定・熱分析ハンドブック，丸善，1999.10.
- 8.3)METTLER TOLEDO GmbH：Operating instructions STAR[®] Software version 6.10，2002.
- 8.4)I.W.Hamley：ソフトマター入門，シュプリンガー・フェアラーク東京，2002.10.
- 8.5)神戸博太郎，小澤丈夫：新版 熱分析，講談社サイエンティフィック，1992.5.

第5章 ゴム弾性とゴムの静的粘弾性挙動

- 8.6) S.Weyer, M.Merzlyakov and C.Schich : *Thermochimica Acta* 377, 85-96 (2001)
- 8.7) A.Hensel, C.Schick : *Journal of Non-Crystalline Solids* 510, 235-237 (1998)
- 8.8) 小松公栄 : ゴムのおはなし, 日本規格協会, 2002.4.
- 8.9) P.W.Atkins : 物理化学の基礎, 東京化学同人, 2000.9.
- 8.10) 日本規格協会 : JIS ハンドブック 28 ゴム, 日本規格協会, 2003.10.
- 8.11) メトラー・トレド株式会社ホームページ : 熱分析装置, http://www.jp.mt.com/seihin/bunseki/st_dsc.html
- 8.12) 小野木重治 : 化学者のためのレオロジー, 化学同人, 1990.7.
- 8.13) S.Weyer, H.Heiko, C.Schick : *Polymer*, 46, 12240-12246 (2005)
- 8.14) C.A.Angell : *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73, 1 (1985)
- 8.15) 梶慶輔 : 高分子のガラス転移, 日本ゴム協会誌, 第71巻, 3号, pp.125-128, 1998.
- 8.16) D.J.Plazek, K.L.Ngai : *Macromolecules*, 24, 1222 (1991)
- 8.17) E.Donth : *The Glass transition*, Springer Berlin, 2001.
- 8.18) C.A.Solunov : *European Polymer Journal*, J35, 1543 (1999)
- 8.19) E.Donth : *Journal of Non-Crystalline Solids*, 53, 325-330 (1982)
- 8.20) C.T.Moynihan, A.J.Easteal, D.C.Tran et.al : *Journal of American Ceramics Society*, 59, 137 (1976)
- 8.21) H.Hempel, G.Hempel et.al : *Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104, 2460-2466 (2000)
- 8.22) H.Huth, M.Beiner et.al : *Thermochimica Acta* 377, 113-124, (2001)