

## 熱量測定によるゴムの力学的性質の評価

武藏工業大学 学生会員 ○玉井 裕基  
 ブリヂストン 正会員 丸山 健司  
 武藏工業大学 正会員 皆川 勝  
 武藏工業大学 非会員 飯島 正徳

### 1. 研究背景

大地震が発生した際、橋の隣接桁間では衝突が発生する。その際、作用する衝突力により桁・橋台が損壊し、落橋に至る可能性が高い。このため、道路橋示方書には、「衝撃的な地震力を緩和するためにゴムパッド等の緩衝材を設置して耐衝撃性を高める構造とした。」<sup>1)</sup>とあり、衝突力を緩和する落橋防止装置やゴム製の緩衝材の設置が推奨されている。この緩衝材に求められる性能として、衝突力の低減効果とエネルギーの吸収性が挙げられる。現在では、鋼材等に比べ剛性が低いことから、緩衝材としてゴムが用いられる機会が多くなっている。

### 2. 研究目的

本研究では、「緩衝装置としてのゴム」ではなく、「材料としてのゴム」に着目して、ゴムの基本的な物性を調べている。ゴムは粘弾性を示すことから、入力されるひずみ、ひずみ速度、温度によって性質が大きく変化する。そこで、各種ゴム(クロロブレンゴム: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、静的な載荷試験だけではなく、図-1の様な示差走査熱量測定装置(Differential Scanning Calorimeter : DSC)を使用した温度変調示差走査熱量測定(Temperature Modulated DSD:TMDSC)といった動的な測定を行い、ゴムの粘弾性の各種依存性(ひずみ依存性、周波数依存性、温度依存性)を調べている。また、これら各種依存性に配合剤(硫黄、カーボンブラック等)が与える影響等を調べた。各種ゴムについて、TMDSCから求めた結果と載荷試験から求めた結果を考察し、関連性を調べることを目的としている。

### 3. 温度変調示差走査熱量測定(TMDSC)

TMDSCとは、試料に正弦波状に変調する温度プログラムを入力する事によって、試料の比熱( $C_p$ )と、試料の緩和現象による位相の遅れ( $\delta$ )を測定する手法である。図-2の様に試料の比熱を複素比熱( $C_{p-complex}$ )とする事で、温度変調に同期的である熱的な弾性成分( $C_{p-inphase}$ )と非同期的である熱的な粘性成分( $C_{p-outphase}$ )を求めることができる。

### 4. ゴムの協同運動領域 CRR の評価

図-3に示すように、ゴムの様な高分子はガラス転移温度( $T_g$ )の前後では、ガラス状態とゴム状態という異なる状態と物性を示し、弾性率の急激な変化および比熱の急激な変化が観測される。ゴムは  $T_g$  以下の温度では、分子鎖はほとんど振動しない。しかし、温度が上昇し  $T_g$  に近づくと分子鎖が動き始め、ミクロブラウン運動を始める。この時、分子鎖はいろいろな速さで動く領域が発生し、動的な構造が不均一になる。そして、分子が協同的に同じ速さで動く領域を協同運動領域(Cooperatively Rearranging Region:CRR)と呼ぶ。CRRのモデルを図-4に示す。

DonthのFluctuation Approach<sup>3)</sup>によると、TMDSCによって測定される

キーワード 緩衝材、ゴム、熱量測定、エネルギー吸収性能

連絡先 武藏工業大学 工学部 都市工学科 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1 Tel&FAX 03-5707-2226

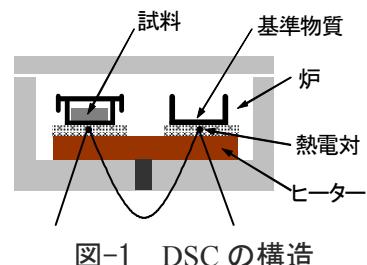


図-1 DSCの構造

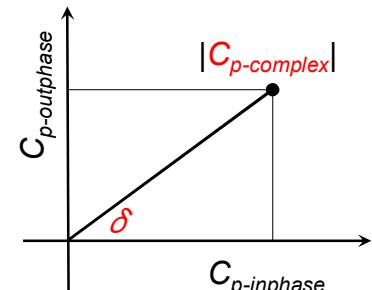


図-2 TMDSC

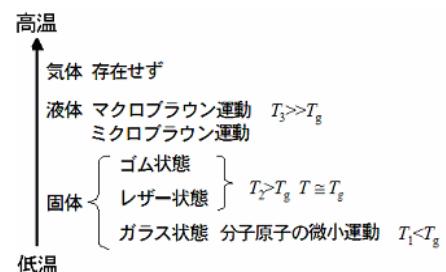


図-3 高分子の相変化<sup>2)</sup>

$T_g$  前後における  $C_{p\text{-inphase}}$  曲線と  $C_{p\text{-outphase}}$  曲線から求められる各種パラメータを用いる事により、CRR 内のユニット数  $N_\alpha$  を式(1)、CRR の体積  $V_\alpha$  を式(2)で算出することができる。

$$N_\alpha \approx \frac{RT_g^2 \Delta c_p^{-1}}{M_o \delta T^2} \quad (1), \quad V_\alpha \approx \frac{kT_g \Delta c_p^{-1}}{\rho \delta T^2} \quad (2)$$

$$\Delta c_p^{-1} = 1/c_p^{\text{glass}} - 1/c_p^{\text{liquid}} \quad (3)$$

$R$  は気体定数(8.314J/K・mol)、 $k$  はボルツマン定数(J/K)、 $T_g$  は動的ガラス転移温度(K)、 $M_o$  は物質 1molあたりの質量(g)、 $\rho$  は密度(g/cm<sup>3</sup>)、 $\delta T$  は複素比熱の虚部  $c''$  のピークにおける半価幅(K)から求められ、 $\Delta c_p^{-1}$  を求めるために必要な  $c_p^{\text{liquid}}$  と  $c_p^{\text{glass}}$  および半価幅  $\delta T$  は図-5 の様に定義される。また TMDSC には METTLER TOLEDO 社製 DSC822<sup>o</sup>を用いた。ゴム試料の形状は直径 5mm、厚さ 0.5mm の円盤状で、質量は 15mg 前後である。

## 5. ゴムの力学的性質と CRR の関連性

ゴムの力学的性質と CRR の関連性を検討するために、ゴムの力学的性質の指標として、試料サイズの大きさによるエネルギー吸収量の変化の影響を無くすために、エネルギー吸収率  $W$  を式(4)と定義して用い、ゴムの荷重-変位曲線から  $W$  を求めた。

$$W = \frac{W_{\text{in}} - W_{\text{out}}}{W_{\text{in}}} \times 100\% \quad (4)$$

ここで、 $W_{\text{in}}$  は載荷時に入力されるエネルギー、 $W_{\text{out}}$  は除荷時に放出されるエネルギーである。載荷試験機には島津製作所製の AGS-J を用いた。また実験に用いたゴムは、硬度をカーボンブラックの配合量で調節されており、配合量が多いほど硬度が高くなる。

CRR の体積  $V_\alpha$  とカーボンブラック濃度との関係を図-6 に示す。カーボンブラック濃度が高くなると、CRR は小さくなっていく事が分かる。このことから、CRR の形成がカーボンブラック配合量に関係していることがわかる。

$V_\alpha$  とエネルギー吸収率の関係を図-7 に示す。CRR が小さいほどエネルギー吸収率が高いことが分かる。このことから、CRR の体積を見積もることによりエネルギー吸収性の評価が可能であると考えられる。

また、この実験ではひずみをかけた状態で TMDSC を行うために、圧力パンというアルミ製の特殊な容器を用いているが、性能上、試料にかけられるひずみは 40%程度までであり、ゴムの大変形領域まで測定できていない。現在、ゴムの大変形時における CRR の評価をするために、より高性能な圧力パンの作成を行っている段階である。

## 参考文献

- 1) (社)日本道路協会: 道路橋示方書・同解説 V 耐震設計編, 丸善, pp258-280, 2002.3.
- 2) 村上謙吉: レオロジー基礎論, 産業図書, 1999.12.
- 3) S.Weyer, M.Merzlykov, C.Shick, Thermochimica377 (2001) 85.

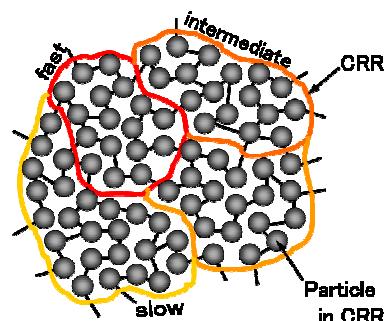


図-4 協同運動領域(CRR)

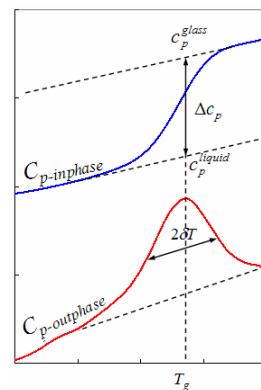


図-5 ガラス転移点で測定される

## $C_{p\text{-inphase}}$ 曲線と $C_{p\text{-outphase}}$ 曲線

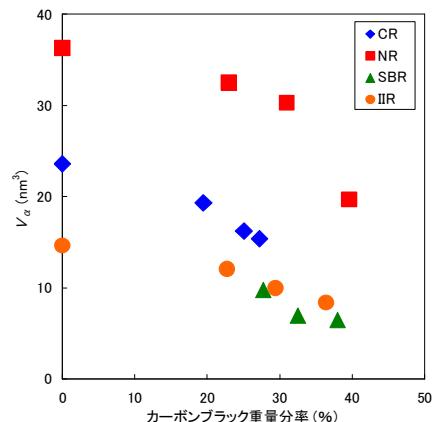


図-6  $V_\alpha$  の CB 濃度依存性

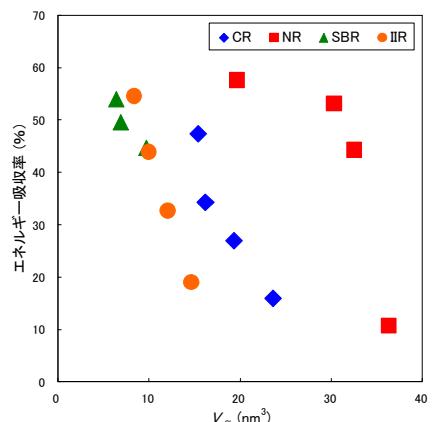


図-7  $V_\alpha$  とエネルギー吸収率の関係