

# クロロプレングムの大変形下における動的比熱と力学的特性

The dynamic heat capacities and the mechanical properties under the large deformation by Chloroprene rubber.

○玉井裕基<sup>A</sup>, 飯島正徳<sup>B</sup>, 松永勇太<sup>A</sup>, 皆川 勝<sup>A</sup> (武蔵工業大学 工学部<sup>A</sup>, 知識工学部<sup>B</sup>)

Y. Tamai<sup>A</sup>, M. Iijima<sup>B</sup>, Y. Matsunaga<sup>A</sup>, M. Minagawa<sup>A</sup>

(Faculty of Engineering<sup>A</sup>, Faculty of Knowledge Engineering<sup>A</sup>, Musashi Institute of Technology)

Abstract : In this study, we measured the dynamic heat capacities in dynamic glass transition by TMDSC for Chloroprene Rubber(CR). From these result, it is understood that the dynamic heat capacities changes by the frequency of temperature modulation and the strain. And we examined the dynamic heat capacities and the mechanical properties. In addition, from the idea of CRR (Cooperatively Rearranging Region), these dependencies of the volume of particles ( $V_a$ ) was considered.

## 1. 緒言

現在、様々な高分子の動的比熱が温度変調示差走査熱量測定 (Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry : 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動的な局所構造を理解できることから注目されている<sup>1)</sup>。本研究では TMDSC により、クロロプレングムについてガラス転移領域における動的比熱を測定した結果、温度変調周波数依存性とひずみ依存性を確認した。また、Fig.1 に示すようなガラス転移領域における動的不均一構造<sup>2)</sup>を仮定し、協同運動範囲(Cooperatively Rearranging Region : CRR)の体積  $V_a$ <sup>3)</sup>を求め、温度変調周波数依存性及び、ひずみ依存性を調べ、力学試験により求まるゴムの力学的特性と比較し関連性を考察した。

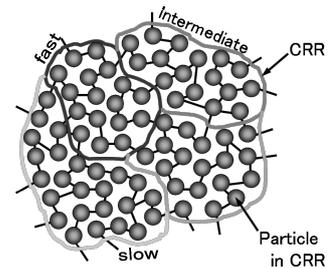


Fig.1 The model of CRR.

## 2. ゴムの協同運動領域(CRR)の体積 $V_a$ の評価

Donth の Fluctuation Approach<sup>3)</sup>によると、TMDSC によって測定される、ガラス転移領域における Fig.2 の様な  $c_p'$  曲線と  $c_p''$  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 の体積  $V_a(\text{nm}^3)$ を式(1)と式(2)で算出することができる。

$$V_a \approx \frac{kT_g \Delta c_p^{-1}}{\rho \delta T^2} \quad (1) \quad , \quad \Delta c_p^{-1} = 1/c_p^{\text{glass}} - 1/c_p^{\text{liquid}} \quad (2)$$

$k$  はボルツマン定数(J/K),  $T_g$  は動的ガラス転移温度(K),  $\rho$  は密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $\delta T$  は複素比熱の虚部である  $c_p''$  曲線のピークの半価幅  $2\delta T$  (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  $T_g$  と  $2\delta T$  は Fig.2 のように定義される。

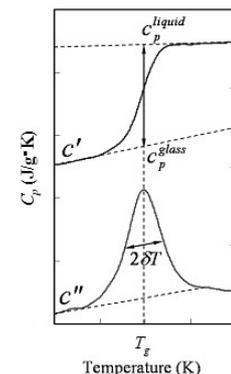


Fig.2 The complex heat capacity.

## 3. 実験

[試料] 試料にはカーボンブラックの配合されていないクロロプレングム (Chloroprene Rubber : CR)を用いた。JIS K6253 による硬度は 45 で誤差は±5 を試料とした。形状は直径 6mm の円盤状で厚さ約 1mm, 質量約 25mg である。

[TMDSC] TMDSC には METTLER TOLEDO 社製 DSC822<sup>o</sup>/400 を用いた。温度プログラムは温度振幅 2.0K, 昇温速度 0.1K/min, 測定温度範囲 213K~253K, 温度変調周期を 510s, 810s, 1200s, とした。また,TMDSC とは、試料を正

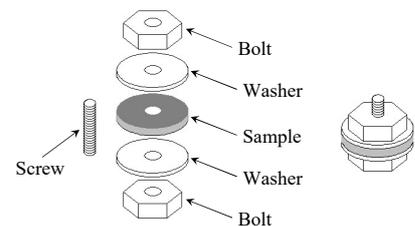


Fig.3 The structure of compression pan.

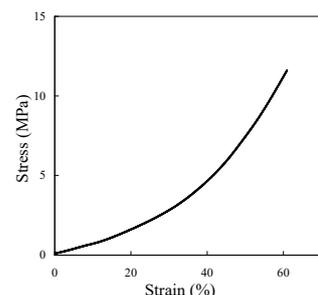


Fig.4 Stress-Strain curve of CR.

弦波状の温度プログラムに沿って昇温または降温し、試料の比熱と位相差を温度の関数として測定して複素比熱を求める方法である。この方法により、Fig.2 に示すような複素比熱の  $c_p'$  と  $c_p''$  を求めることができる。

[圧縮パン] 動的比熱のひずみ依存性を測定するために、Fig.3 のような試料にひずみを与える圧縮パンを作製した。この圧縮パンはボルトを締めることで、ゴム試料にひずみを約60%まで与えられる。圧縮パンの質量は約320mgで、材質はステンレスである。また、CR の応力-ひずみ関係を Fig.4 に示す。圧縮パンで試料にひずみを与えた場合、Fig.4 のひずみに対応する圧力が試料に加わっていることとなる。

[力学試験] 力学試験には島津製作所製 AGS-J を使い、ひずみ 0%, 20%, 40%, 60% における弾性率を測定した。圧縮速度は 0.5mm/min とした。

#### 4. 実験結果と考察

圧縮パンを用いて試料に 0%, 20%, 40%, 60% とひずみを与えた状態で、それぞれの温度変調周期において TMDSC を行った。Fig.5 に CR のひずみ 40% における  $c_p'$  と  $c_p''$  の周波数依存性を示す。 $c_p'$  は step 状の温度変化を示し、周波数が大きくなるにつれて、段差が大きくなる。Gaussian で表される  $c_p''$  は周波数が高くなると半幅が大きくなり、ピークとして与えられる動的ガラス転移温度  $T_g$  は低温側に移動することがわかる。

Fig.6 と Fig.7 に Fig.2 から求めた半幅  $2\delta T$  と  $\Delta c_p^{-1}$  を示す。ひずみを与えると  $2\delta T$  は大きくなり、 $\Delta c_p^{-1}$  は小さくなった。また周波数が高くなる場合も  $2\delta T$  は大きくなり、 $\Delta c_p^{-1}$  は小さくなった。Fig.6 に(2)式から求められた CR の各ひずみでの  $V_a$  の周波数依存性を示す。CR の  $V_a$  は周波数の依存性が大きく、ひずみによって 3~8nm<sup>3</sup> と変化する。圧縮パンを用いて与えた変形の下では、 $V_a$  は小さくなり、ひずみ依存性が確認できた。

Fig.9 に変形下での CR の弾性率と周期 510s の測定から求めた  $V_a$  との相関を示す。 $V_a$  が小さくなるにつれて弾性率は高くなってゆくことがわかる。一般に、CR では弾性率が高い場合、エネルギー吸収性が高くなり、分子の内部摩擦に起因するエネルギー吸収に CRR の相関を見出すことが出来る。CRR が小さくなると CRR 同士の衝突が多くなるため、内部摩擦が大きくなり、エネルギー吸収性が増加する。

#### 5. まとめ

- $V_a$  は周波数依存性があり、周波数が高くなると小さくなる。
- $V_a$  はひずみ依存性があり、ひずみを高くすると小さくなる。
- $V_a$  と弾性率との間には関連性があり、ひずみを与えることによって  $V_a$  が小さくなると弾性率は増加する。

#### [参考文献]

- 1) S.Weyer, M.Merzlykov, C.Schick, Thermochimica 377 (2001) 85.
- 2) A.Hensel, C.Schick, Journal of Non-Crystalline Solids 235-237 (1998) 510.
- 3) H.Huth, M.Bener, S.Weyer, M.Merzlyakov, C.Schick, E.Donth, Thermochimica Acta 377 (2001) 113.

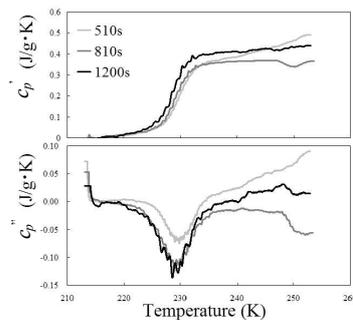


Fig.5 The temperature dependence of  $c_p'$  and  $c_p''$  for various frequency under 40% strain.

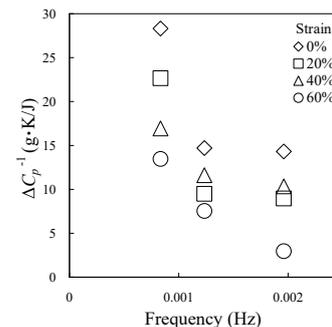


Fig.6 The frequency dependence of  $\Delta c_p^{-1}$  for various strain.

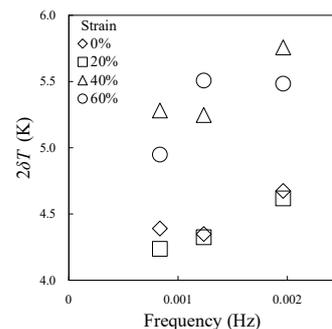


Fig.7 The frequency dependence of  $2\delta T$  for various strain.

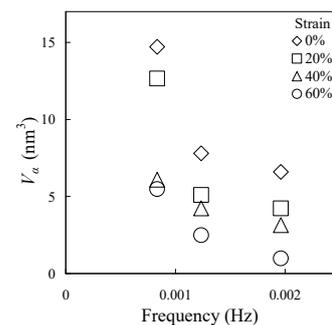


Fig.8 The frequency dependence of  $V_a$  for various strain.

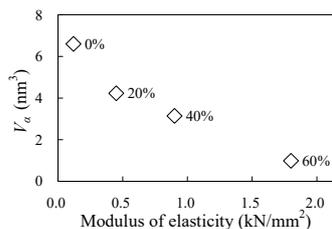


Fig.9 The modulus dependence of  $V_a$ .