321 ジェン系架橋ゴムの分数階微分モデルと分子論的パラメータ

Fractional Dynamic Model and molecular Parameter of Diene Rubber

正 佐藤 美洋 (上智大) ○学 飯田 大 (上智大院)

Yoshihiro SATOH, Sophia University, Kioi-cho7-1, Chiyoda-ku, Tokyo

Dai IIDA, Graduate Student, Sophia University

Viscoelastic materials are often used as damping materials for reducing vibration and noise. However, in order to reduce vibration and noise effectively, viscoelastic materials must be designed, taking each condition into consideration. Generally, dynamic properties of viscoelastic materials are controlled by the parameters of polymer, crosslinking density, filler and plasticizer. Therefore it is necessary to find relationships between dynamic properties of viscoelastic materials and them. In this paper, using some specimens of diene rubber, we examine the relationships between five parameters of fractional dynamic model and crosslinking density, molecular weight of side chain, weight average molecular weight.

Key Words: Viscoelastic, Damping, Dynamic Properties, Fractional Dynamic Model

A 1. 結 言

粘弾性体はその弾性と共に内部減衰を有するという特徴のため、制振材として多用されている。しかしながらその使用条件により振動特性は異なるため、適切な制振効果を生み出すには、それぞれの状況に適した材料設計が必要となる。一般に、ポリマーの種類や架橋、充填剤、可塑剤の配合などにより動的性質が左右されるため、それらと動的性質との関係を見つけ出すことは重要となる。

本論文ではジェン系の架橋ゴムであるクロロプレンCR、イソプレンIR、ブタジェンBRを取り上げ、それらの動的試験を行い、広い周波数領域での動的性質を表現する力学モデルを作成、そのパラメータと、架橋密度、重量平均分子量、側鎖の分子量との関係について検討した。

A 2. 動的試験及び結果

厚さ 5mm, 直径 25mm の試料をアルミ製保持具に加硫接着した Double Shear Type の試験片を、恒温槽を装着した動的エラストマ試験機に治具を介して装着し、一定雰囲気温度で試料に正弦波せん断変位を与え、周波数を変えて動的性質を測定した。異なる雰囲気温度で測定した動的性質の周波数特性に周波数 - 温度換算則を適用して基準温度 293K における合成曲線を求めた。結果を図 A1 に示す。

A 3. 力学モデルの適用

ゴム状領域及びガラス転移領域の動的性質を表現するために、ひずみの α_1, α_2 ($0 < \alpha_1, \alpha_2 < 1$) 階微分に比例する粘性係数 η_1, η_2 の粘弾性要素 2 つ、ばね定数 G の弾性要素 1 つを並列につないだ力学モデルを考える。このとき貯蔵せん断弾性率 G' , 損失せん断弾性率 G'' , 損失係数 $\tan \delta$ は以下のように表せる。

$$G' = G + \eta_1 \omega^{\alpha_1} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_1 + \eta_2 \omega^{\alpha_2} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_2 \quad (A1)$$

$$G'' = \eta_1 \omega^{\alpha_1} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_1 + \eta_2 \omega^{\alpha_2} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_2 \quad (A2)$$

$$\tan \delta = \frac{\eta_1 \omega^{\alpha_1} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_1 + \eta_2 \omega^{\alpha_2} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_2}{G + \eta_1 \omega^{\alpha_1} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_1 + \eta_2 \omega^{\alpha_2} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_2} \quad (A3)$$

これによる動的性質の近似曲線を図 A1 中に実線で示す。

A 4. 結 言

先に求めた力学モデルのパラメータ 5 つと架橋密度、重量平均分子量、側鎖の分子量との関係について検討した。架橋密度の増加に伴いパラメータ G は増加していくということが分かった。また重量平均分子量の増加に伴い、パラメータ η_1 は減少していくことが分かった。さらに側鎖の分子量の増加に伴い、パラメータ η_2 が増加していくことが分かった。

Fig.A1 Master Curve of Dynamic Properties and Curve-Fit by Fractional Derivative Model of CR02-2 at 273K Except Influence of Heat Generation

1. 緒 言

粘弾性体はその弾性と共に内部減衰を有するという特徴のため、制振材として多用されている。しかしながらその使用条件により振動特性は異なるため、適切な制振効果を生み出すには、それぞれの状況に適した材料設計が必要となる。一般に、ポリマーの種類や架橋、充填剤、可塑剤の配合などにより動的性質が左右されるため、それらと動的性質との関係を見つけて出すことは重要となる。

本論文ではジェン系の架橋ゴムであるクロロプレンCR、イソプレンIR、ブタジエンBRを取り上げ、それらの動的試験を行い、広い周波数領域での動的性質を表現する力学モデルを作成、そのパラメータと、架橋密度、重量平均分子量、側鎖の分子量との関係について検討した。

2. 動的試験

2.1 動的性質の定義 粘弾性体にせん断ひずみ

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \quad (1)$$

を与えたとき、せん断応力 $\sigma_s(t)$ には位相差 δ が生じ

$$\begin{aligned} \sigma_s(t) &= \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \\ &= \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0} \gamma_0 \cos \omega t - \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\gamma_0} \gamma_0 \sin \omega t \end{aligned} \quad (2)$$

となる。ここでひずみ $\gamma(t)$ と同相の応力成分をひずみ振幅 γ_0 で割ったものを貯蔵せん断弾性率 G' 、 $\gamma(t)$ に対して 90 度位相のずれた応力成分を γ_0 で割ったものを損失せん断弾性率 G'' 、また G' と G'' の比を損失係数 l と定義する。

$$G' = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\gamma_0} \quad (4)$$

$$l = \frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (5)$$

これらの値を動的性質と呼び、粘弾性体の動的特性の指標とする。

2.2 測定試料 測定にはそれぞれポリマーや架橋密度などの異なるクロロプレン、ブタジエンを2種類ずつ、イソプレンを4種類用いた。詳細を表1に示す。

2.3 試験方法 加振装置には MTS 社製 831 Elastomer Test System を用いて試験を行った。

厚さ 5mm、直径 25mm の試料をアルミ製保持具に加硫接着した Double Shear Type の試験片を、試験機高温槽内部に治具を介して装着し、一定雰囲気温度下で試料に正弦波せん断変位を与え、動的性質を測定した。概略を図1に示す。

Table 1 Specimens Data

Test Piece	Polymer	Crosslink Density $\times 10^{-5}$ [mol/cm ³]	Molecular Weight of Side Chain	Weight Average Molecular Weight	Glass Transition Temp. T_g [K]
CR02-1	M30	5.87	35.5	374000	230
CR02-2	M70	11.00	35.5	545000	230
IR02-1	IR2200-L	4.31	15	1002000	194
IR02-2	IR2200-L	5.41	15	1002000	194
IR02-3	IR2200	3.95	15	1162000	194
IR02-4	IR2200	5.24	15	1162000	194
BR02-1	BR01	7.04	1	450000	165
BR02-2	BR18	7.32	1	643000	164

2.4 線形性の確認 ひずみ振幅 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.5%, 4.0% で動的試験を行い、各試料の動的性質のひずみ振幅依存性の有無を確認した。なお試験温度は常温、周波数は一定で 1Hz, 10Hz, 50Hz, 100Hz に対し行った。

CR02-2 の 100Hz における試験結果を図2に示す。すべてのひずみ振幅において測定値は平均値 $\pm 3\%$ 以内に収まっていることが分かる。これは試験機の測定誤差範囲内であるため、ひずみ振幅に対して動的性質はほぼ一定であると言える。これは他の周波数、他の試料においても同様であった。よってこれらの試料は線形粘弾性体であると考えることができる。

2.5 動的試験 様々な雰囲気温度において、周波数 0.1Hz から 200Hz までの間の 20 点で動的性質を測定した。その際、この試料は線形粘弾性体であるため、ひずみ振幅は各温度において適当に与えた。

CR02-2 の試験結果を図3に示す。貯蔵せん断弾性率 G' 、損失せん断弾性率 G'' のいずれも周波数の増加、温度の低下に伴い値が増加していることが分かる。また 253K までは周波数の増加に伴い損失係数 l ($= \tan \delta$) は増加している

Fig.1 Double Shear Type Test Piece & Experimental Setup

Fig.2 Strain Amplitude Dependence of Dynamic Properties of CR02-2 at Room Temperature (about 300K) under Constant Frequency of 100Hz

Fig.3 Frequency Dependence of Dynamic Properties of CR02-2 under Various Temperatures and Various Strain Amplitudes

Fig.4 Frequency Dependence of Dynamic Properties of BR02-1 under Various Temperatures and Various Strain Amplitudes

Fig.5 Master Curve of Dynamic Properties of CR02-2 at 293K

が、温度の低下に伴い高い周波数部分での傾きが緩やかになっていき、243Kでは10Hz付近で極大を迎え、減少していくことが分かる。これはIRについても同様であった。

またBR02-1の試験結果を図4に示す。BRでは100Hz以下の周波数において、温度の低下に伴い貯蔵せん断弾性率 G' の値も低下していることが分かる。これはBRが他の試料に比べて $\tan \delta$ が著しく低い、つまり粘性に対する弾性の割合が非常に高いため、温度上昇に伴い弾性が増加するというエントロピー弾性の性質が顕著に表れたためと考えられる。

3. 解析結果

3.1 周波数 - 温度換算則 防振ゴムは、振動や騒音に対して用いられるという性質上、広い周波数領域の動的性質を知ることが必要であるが、特に高い周波数においては、加振機に限界があるため直接測定することは困難である。しかしながら、いくつかの温度で動的性質の周波数特性が得られれば、動的性質の温度に関する変化を見かけ上の周波数に関する変化に換算する法則すなわち周波数 - 温度換算則⁽¹⁾を用いて、ある基準温度での動的性質の合成曲線を描くことができ、実際に計測できる周波数範囲より広い範囲での動的性質を得ることができる。周波数 - 温度換算則を次に示す。

$$G'(\omega, T) = \frac{\rho T}{\rho_0 T_0} G'(\omega a_T, T_0) \quad (6)$$

$$G''(\omega, T) = \frac{\rho T}{\rho_0 T_0} G''(\omega a_T, T_0) \quad (7)$$

$$\tan \delta(\omega, T) = \tan \delta(\omega a_T, T_0) \quad (8)$$

ここで T 、 T_0 は任意の温度および基準温度で ρ 、 ρ_0 はそれ

Fig.6 Reduce Factor for Frequency and Dynamic Modulus with WLF Equation at 211.09K and 230.00K

ぞれ T , T_0 における試料の密度である。 $\log a_T$ は周波数の対数軸に沿った移動量を表わして、シフトファクタと呼ばれる。また $\rho T / \rho_0 T_0$ は貯蔵せん断弾性率 G' 、損失せん断弾性率 G'' の対数軸に沿った移動量を表わし、換算係数と呼ばれる。

まず基準温度 T_0 を 293K とし、この温度で測定された損失係数 $\tan \delta$ の値に各温度で測定された値がそれぞれ重なるように周波数方向のシフト量 a_T を求める。この値をもとに貯蔵せん断弾性率 G' 、損失せん断弾性率 G'' を周波数の対数軸方向にシフトした上で、縦軸方向に補正をし、合成曲線とした。その結果を図 5 に示す。また、シフトファクタ $\log a_T$ と動的弾性率の換算係数 $\rho T / \rho_0 T_0$ の温度特性を図 6 に示す。

図 5 において、貯蔵せん断弾性率 G' は両対数グラフ上でおよそ 10^5 Hz までは直線的に緩やかに、その後 10^6 Hz 付近まで急激に、そしてそれ以降は緩やかに増加していることが分かる。傾きが緩やかな部分をゴム状領域、傾きが急な部分をガラス転移領域、それ以降をガラス領域と呼ぶ。また損失係数 $\tan \delta$ は両対数グラフ上でおよそ 10 Hz までは直線的に緩やかに、その後は放物線を描くように増加、そして 10^5 Hz 付近で極大を向かい、減少していくことが分かる。また、各グラフにおいて、低温度かつ高周波数で測定されたデータは、合成曲線から低下するように外れる傾向が顕著に見られるが、これに関しては次節で述べる。

図 6(a) において、試験結果に合うよう WLF 式⁽²⁾を描いた。これを実線で図中に示す。その際、ガラス転位温度 T_g は最小二乗法を用いて求めた。このとき T_g は 211.09K となり、表 1 に示した未加硫のポリマーの T_g の値 230K とはおよそ 20K 程度離れていることが分かる。未加硫のポリマーの値 230K を用いた WLF 式は破線で示した。

3.3 発熱による影響 図 5 より、動的性質が低下して合成曲線から外れた値が見られる。拡大図を図 7 に示す。これらのデータは実周波数の高い部分に相当しているので、振動による単位時間当たりの発熱量が大きく試料の温度を上昇させた結果と考えられる。

外力が振動の 1 サイクルになした単位体積あたりの仕事は、系が得た単位体積あたりの熱量 q に等しいと考えられるので、外力としてせん断力 $F_s(t)$ を受けてせん断面積 A 、せん断厚さ h の粘弾性体がせん断変位 $u(t) = u_0 \cos \omega t$ を生じた

Fig.7 Influence of Heat Generation (Storage Modulus vs. Frequency of CR02-2)

Fig.8 Mechanical Model of Viscoelastic Behavior

とすれば、 $F_s(t)$ が 1 サイクルになした単位体積あたりの仕事 q は

$$q = \oint \frac{F_s(t) du}{Ah} \quad (9)$$

と表わされる。ここで $F_s(t) = A \sigma_s(t)$, $du = h d\gamma$ なので

$$q = \oint \sigma_s(t) d\gamma = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma(t) \dot{\gamma}(t) dt \quad (10)$$

と書くことができる。また $\sigma_s(t) = G' \gamma_0 \cos \omega t - G'' \gamma_0 \sin \omega t$, $\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t$ となるので、単位体積あたりになされた仕事 q は以下のように書くことができる。

$$q = \omega \int_0^{2\pi/\omega} (-\gamma_0^2 G' \cos \omega t \sin \omega t + \gamma_0^2 G'' \sin^2 \omega t) dt \quad (11)$$

$$= \pi \gamma_0^2 G''$$

以上より、振動の減衰により失われるエネルギーが全て熱に変化すると仮定すると、単位体積あたりの平均熱発生率 q' は 1 サイクルにかかる時間 $2\pi/\omega$ で q を割り

$$q' = \frac{q\omega}{2\pi} = \frac{1}{2} \gamma_0^2 G'' \omega = \pi \gamma_0^2 G'' f \quad (12)$$

この式から平均熱発生率 0.3 MW/m^3 を基準とし、それ以上のデータを除外して整理した結果を図 9 に示す。きれいな 1 本の線で表わすことができたことがわかる。

3.4 力学モデルの構築 図 8 に示した、与えられたひずみの α_1 , α_2 ($0 < \alpha_1, \alpha_2 < 1$) 階時間微分に比例するそれぞれ粘性減衰係数 η_1 , η_2 の粘性機構を 2 つと、弾性率 G のばねをもつ分数階微分モデルについて考える。

この系全体にかかる応力を σ_s 、系全体に生じるひずみを γ とすると、構成方程式は次のようになる。

$$\sigma_s = G\gamma + \eta_1 D^{\alpha_1}[\gamma] + \eta_2 D^{\alpha_2}[\gamma] \quad (13)$$

ここで $D^{\alpha}[\gamma]$ は次式で定義される分数階微分を表す。

$$D^{\alpha}[\gamma(t)] = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha_1)} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{\gamma(\tau)}{(t-\tau)^{\alpha_1}} d\tau \quad (14)$$

上式より伝達関数 $G(s)$ は

$$G(s) = G + \eta_1 s^{\alpha_1} + \eta_2 s^{\alpha_2} \quad (15)$$

よって複素弾性率 $G^*(\omega)$ は

Fig.9 Master Curve of Dynamic Properties and Curve-Fit by Fractional Derivative Model of CR02-2 at 273K Except Influence of Heat Generation

Tab.2 Parameters of Fractional Derivative Model

	G	α_1	η_1	α_2	η_2
CR02-1	0.67441	0.13625	0.14589	0.70438	0.00141
CR02-2	0.74984	0.13025	0.14866	0.69504	0.00172
IR02-1	0.36274	0.18111	0.02726	0.71280	0.00012
IR02-2	0.42908	0.21354	0.01453	0.69717	0.00016
IR02-3	0.35511	0.18874	0.02909	0.71674	0.00012
IR02-4	0.42076	0.18016	0.01965	0.68824	0.00018
BR02-1	0.67530	0.18211	0.06034	0.50012	0.00005
BR02-2	0.73112	0.13510	0.06510	0.55014	0.00005

$$G^*(\omega) = \left(G + \eta_1 \omega^{\alpha_1} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_1 + \eta_2 \omega^{\alpha_2} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_2 \right) + j \left(\eta_1 \omega^{\alpha_1} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_1 + \eta_2 \omega^{\alpha_2} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_2 \right) \quad (16)$$

以上より、貯蔵せん断弾性率 G' 、損失せん断弾性率 G'' 、損失係数 l ($= \tan \delta$) は次のようになる。

$$G' = G + \eta_1 \omega^{\alpha_1} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_1 + \eta_2 \omega^{\alpha_2} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_2 \quad (17)$$

$$G'' = \eta_1 \omega^{\alpha_1} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_1 + \eta_2 \omega^{\alpha_2} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_2 \quad (18)$$

$$\tan \delta = \frac{\eta_1 \omega^{\alpha_1} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_1 + \eta_2 \omega^{\alpha_2} \sin \frac{\pi}{2} \alpha_2}{G + \eta_1 \omega^{\alpha_1} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_1 + \eta_2 \omega^{\alpha_2} \cos \frac{\pi}{2} \alpha_2} \quad (19)$$

Fig.10 Dynamic Parameter “ G ” vs. Crosslinking Density

Fig.11 Dynamic Parameter “ α_1 ” vs. Crosslinking Density

Fig.12 Dynamic Parameter “ α_1 ” vs. Weight Average Molecular Weight

このモデルはゴム状領域からガラス転位領域までの範囲の周波数特性を表わすことができる。評価関数

$$J = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\left\{ \frac{G'_i - G'(\omega)}{G'_i} \right\}^2 + \left\{ \frac{G''_i - G''(\omega)}{G''_i} \right\}^2 \right] \quad (20)$$

が最小になるようパラメータの値を決めた。パラメータの値は表 2 に示す。CR02-2 についてはこのときの曲線を図 9 に実線で示す。

4. 考 察

先に求めた力学モデルのパラメータ G , α_1 , η_1 , α_2 , η_2 と架橋密度、重量平均分子量、側鎖の分子量との関係を検討した。

4.1 パラメータ G と架橋密度 モデルのパラメータ G と架橋密度の関係を図 10 に示す。多少ばらつきのあるものの全体として架橋密度が増すとパラメータ G は線形的に増加する傾向にあるということがいえる。 G は静的な弾性率を表しているの、このことは従来の知見と一致している。

4.2 パラメータ α_1 と架橋密度・重量平均分子量 モデルのパラメータ α_1 と架橋密度、重量平均分子量の関係をそれぞれ図 11, 図 12 に示す。いずれについても特に顕著な相関は見られなかった。

4.3 パラメータ η_1 と重量平均分子量 モデルのパラメ

Fig.13 Dynamic Parameter " η_1 " vs. Weight Average Molecular Weight

Fig.14 Dynamic Parameter " α_2 " vs. Crosslinking Density

Fig.15 Dynamic Parameter " α_2 " vs. Weight Average Molecular Weight

Fig.16 Loss Modulus vs. Molecular Weight of Side Chain

Fig.17 Dynamic Parameter " η_2 " vs. Molecular Weight of Side Chain

ータ η_1 と重量平均分子量の関係を図 13 に示す。全体としては傾向が見られなかったが、硫黄の配合量が 0.5phr の試料と 1.0phr の試料とに分けると、それぞれ重量平均分子量の増加に伴い、減少していることが分かる。

4.4 パラメータ α_2 と架橋密度・重量平均分子量 モデルのパラメータ α_2 と架橋密度、重量平均分子量の関係をそれぞれ図 14、図 15 に示す。パラメータ α_1 と同様、いずれについても特に顕著な相関は見られなかった。

4.5 パラメータ η_2 と側鎖の分子量 今回用いた試料はすべて主鎖が等しいため、側鎖の影響を考えることができる。CR02-1, IR02-1, BR02-1 の各周波数における損失せん断弾性率 G'' と側鎖の分子量の関係を図 16 に示す。グラフより、10Hz 以上において側鎖の分子量の増加に伴い、損失せん断弾性率 G'' が増加していることが分かる。しかしそれ以下の低い周波数ではそのような傾向は見られず、IR, BR, CR の順に増加していることが分かる。

そこで周波数の高いガラス転移領域の粘弾性を表現するパラメータ η_2 と側鎖の分子量の関係を調べた。これを図 17 に示す。側鎖の分子量が増すとパラメータ η_2 は指数関数的に増加する傾向にあるということが分かる。これは周波数が高くなると側鎖が大きい分子ほど振動的な運動を妨げる効力が増していると考えられる。

5. 結 言

本研究はジエン系架橋ゴムの動的性質を表現する力学モデルのパラメータと架橋密度、重量平均分子量、側鎖の分子量を比較検討した。

パラメータ G と架橋密度の比較からは、架橋密度が増加するに伴いパラメータ G が増加することがわかった。またパラメータ η_2 と側鎖の分子量の比較からは、側鎖の分子量が増加するに伴い、粘弾性を表現するパラメータ η_2 が増加することが分かった。これは周波数が高くなると側鎖が大きい分子ほど振動的な運動を妨げる効力が増していると考えられる。しかし、同じ粘弾性を表現するパラメータ η_1 については η_2 のときと同様の傾向は示さず、重量平均分子量が増加するに伴い減少することが分かった。

その他のパラメータ α_1 , α_2 についても各種分子論的パラメータと検討してみたものの、これらに関しては特に顕著な相関は見られなかった。

文 献

- (1) 日本機械学会編: 新技術融合シリーズ第 4 巻 振動のダンピング技術, (1998), 72-74
- (2) John D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymer 3rd Ed., John Wiley & Sons, (1980)
- (3) Yoshihiro SATOH, Nobuyuki SHIMIZU, Tadashi YOKOMURA, Fractional Dynamic Models And Cross-linking Density of Acrylic Rubbers, (2004)