

氏名	もりした よしひろ 森下 善広
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第829号
学位授与の日付	平成29年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	Dynamics of Crack-Growth in Filled Elastomers (フィラー充填エラストマーのき裂進展挙動)
審査委員	(主査)教授 浦山健治 教授 藤原 進 教授 宮田貴章

論文内容の要旨

本論文は、フィラーを充填したエラストマーにおけるき裂の進展現象の機構を明らかにするために、実験的な観点から研究を行ったものである。

本論文は8章から構成されており、全て英語で記述されている。

第1章では、研究の背景及び目的を述べている。エラストマーのき裂進展の機構は高分子物理の問題として興味深いだけでなく、き裂進展の抑制と制御はタイヤ等の工業製品の耐久性を向上させるうえで重要な課題となっている。エラストマーのき裂進展の主な特徴として、①入力される引裂きエネルギーのわずかな変化に対してき裂の進展速度が **Slow mode** と **Fast mode** と呼ばれる数値も異なる速度域間で不連続的に転移する現象、②**Fast mode** の速度域でき裂の進展速度と引裂きエネルギー間に観察されるベキ乗則、が挙げられる。このようなき裂の進展挙動は線形弾性破壊力学では説明できず、エラストマーのもつ弾性の非線形性や粘弾性が大きく寄与していることが予想されるが、過去30年以上にわたる研究にもかかわらず、その機構は明らかになっていない。本論文は、き裂の進展速度の転移現象を実験的に詳細に調べ、エラストマーの非線形弾性や粘弾性を考慮した解析を行い、現象の機構を明らかにするための研究を行った。

第2章では、き裂進展の実験結果を解析する基礎理論について説明している。本章の前半部分では、最も単純な線形弾性破壊力学(LEFM)によるき裂進展挙動の描像を説明している。後半部分では、LEFMを拡張した2つの理論、すなわち二次の非線形弾性の寄与を考慮した弱非線形弾性理論(WNLT)、及び線形粘弾性の寄与を考慮した理論について説明している。

第3章では、き裂進展の観察方法及びそれに関するエラストマーの力学物性の測定方法について説明している。き裂進展については、自作の実験装置を用いて進展速度及びき裂先端の形状が、入力された引裂きエネルギーの関数として計測されている。き裂進展と同じ条件下の、引張り試験による応力-ひずみ関係と破断エネルギーの評価方法及び線形粘弾性の測定方法について説明している。

第4章では、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)にカーボンブラックフィラー(CB)を様々な体積分率で充填したエラストマーを対象とし、き裂進展速度の転移現象を調べその解釈について説明している。Slow mode から Fast mode へのき裂進展速度の転移に伴い、き裂先端の形状が

なだらかな形から尖った形に変化し、LEFM で予測される放物線形状から大きく逸脱することを示した。き裂先端の形状を、放物線形状からのずれ量 δ 及び放物線の曲率 a の2つのパラメータを用いて特徴付けた。 δ 及び a の引裂きエネルギー Γ 依存性を、WNLТを用いて解析した。 δ があまり大きくない時は($\delta < 1$ mm)、速度領域やCBの充填量に依らず、実験結果は二次の非線形弾性を考慮することにより説明できることを明らかにした。

第5章では、スチレンブタジエンゴム(SBR)にシリカフィラー(SI)を様々な体積分率で充填したエラストマーを対象とし、き裂進展速度の転移現象を調べその解釈について説明している。第4章と同様の手法で、き裂先端形状の特徴量 δ 及び a の Γ 依存性を、WNLТを用いて解析し、 δ がある閾値 δ_c (= 2 mm)を超えない範囲では速度領域やSIの充填量に依らず、実験結果は二次の非線形弾性を考慮することにより説明できることを明らかにした。また、閾値 δ_c は、NBR/CBエラストマーの方がSBR/SIエラストマーよりも小さく、その原因は、WNLТで考慮していない三次以上の非線形弾性の強度がNBR/CBエラストマーの方が大きいためであることを明らかにした。

第6章では、き裂進展速度の転移現象に及ぼすサンプル厚み、架橋密度及び測定温度の効果について調べ、その解釈について説明している。き裂先端形状の特徴量 δ 及び a の Γ 依存性をWNLТにより解析し、データの解釈にWNLТが適用可能な閾値 δ_c は、ポリマー及びフィラーの種類には依存するが、フィラーの充填量、架橋密度、測定温度及びサンプル厚みには依存しないことを示した。また、き裂進展速度の転移が生じる引裂きエネルギーの閾値 Γ_c が、サンプルの破断エネルギー W_c をWNLТの非線形弾性度の尺度である線形弾性率と二次非線形弾性率を用いた特性比で規格化した量と良い相関関係にあることを見いだした。これは、 Γ_c がエラストマーの弾性の非線形度と破断エネルギーの複合的な効果で説明されることを示唆している。

第7章では、第4~6章で用いた種々のエラストマーに対して、Fast modeで観察されるき裂進展速度 v と引裂きエネルギー Γ の間のべき乗則の指数 α とその解釈について説明している。線形粘弾性のガラス - ゴム転移領域における緩和弾性率と時間の間のべき乗則の指数 κ と α の間に普遍的な関係性があることを見いだした。この α と κ の関係を、LEFMに線形粘弾性の寄与を考慮した既存理論の予測と比較すると、フィラー充填量が少ない場合及び架橋密度が大きい場合はおおよそ一致するが、フィラー充填量が多くなり架橋密度が小さくなると大きなずれが生じることを明らかにした。

第8章では、全体を総括し、今後の当該分野の研究の展望について述べている。

論文審査の結果の要旨

エラストマーのき裂の進展は、タイヤ等の工業製品の安全性と耐久性に直結する現象である。き裂の進展機構は、ソフトマター物理の問題として興味深いだけでなく、き裂進展の抑制と制御は工業的にも重要な課題である。エラストマーのき裂進展は過去30年以上にわたって研究が行われてきたが、その機構の詳細は未だに不明確なままである。エラストマーのき裂進展のユニークな特徴として、①進展速度がSlow modeとFast modeと呼ばれる数桁も異なる速度域間で不連続的に転移する現象、②Fast modeの速度域で観察される進展速度と引裂きエネルギー間のべき乗則、がある。これらの特徴は線形弾性破壊力学では説明できず、エラストマーの非線形弾性や

粘弾性を考慮した解析が必要であるが不完全なままであった。

この問題について、本論文はエラストマーのき裂の進展現象を、自作の実験装置を用いて進展速度とき裂先端の形状を引裂きエネルギー (Γ) を変数として計測し、得られたデータを非線形弾性を考慮した弱非線形弾性理論(WNLT)を用いて解析した。き裂先端の形状は、**Slow mode** の速度域では線形弾性破壊力学の予測する放物線形状からのずれ (δ) は小さいが、**Fast mode** の速度域では δ が著しく大きくなることを明らかにした。き裂進展速度の転移に伴う δ の増大を **WNLT** に基づいてエラストマーの二次の非線形弾性率と線形弾性率の特性比を用いて説明することに成功した。また、この解釈はゴムやフィラーの種類、フィラー量、架橋密度や雰囲気温度を変化させても成立することを示した。さらに、速度転移が生じる Γ の閾値がエラストマーのタフネスと上記の弾性率の特性比の積の大きさによって整理できることを示した。**Fast mode** の速度域における進展速度と Γ の間のベキ乗則の指数について、エラストマーのガラス-ゴム転移域の緩和スペクトルの特徴と関連づけた解析を行い、既存の理論による解釈の適用性の限界を明確に示した。

本論文は、エラストマーのき裂進展現象を既往研究とは異なる新しい見地から実験的に検討し、き裂の先端の形状が転移に大きく影響をうけることを明らかにするとともに、その影響および転移の閾値の大きさをエラストマーの非線形弾性の大きさと定量的に関係づけている。この成果は、エラストマーのき裂進展機構の理解に大きく貢献するものであり、力学的性質に優れたエラストマーの材料設計の指針の確立のために大きな意義がある。

研究内容は、以下の2篇の論文にまとめられている。いずれも申請者が筆頭著者で、査読制度のある国際学術雑誌に既に掲載されている。

発表論文

- 1) Yoshihiro Morishita, Katsuhiko Tsunoda, and Kenji Urayama, "Velocity transition in the crack growth dynamics of filled elastomers: Contributions of nonlinear viscoelasticity", *Physical Review E*, **93**, 043001 (2016).
- 2) Yoshihiro Morishita, Katsuhiko Tsunoda, Kenji Urayama, "Crack-tip shape in the crack-growth rate transition of filled elastomers", *Polymer*, **108**, 230–241 (2017).

参考論文 (関連論文)

- 1) Yoshihiro Morishita, Katsuhiko Tsunoda, and Kenji Urayama, "Contributions of nonlinear viscoelasticity on the velocity transition of the crack growth of filled elastomers", *Constitutive Models for Rubber IX*, CRC Press, 351-355, 2015

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに工業的な意義あり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。