

氏名	まい たんたむ MAI THANH TAM
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第868号
学位授与の日付	平成30年3月26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 物質・材料化学専攻
学位論文題目	Mullins Effect in Filled Elastomers Revealed by Stretching Measurements with Various Geometries (多様な伸長モードを用いたフィラー充填エラストマーのマリンズ効果の研究)
審査委員	(主査)教授 浦山健治 教授 宮田貴章 教授 田中克史

## 論文内容の要旨

本論文は、フィラー充填エラストマーのマリンズ効果とよばれる応力の顕著なひずみ履歴効果を様々な変形様式を用いて調べ、その機構について検討した研究である。

本論文は5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。エラストマーのマリンズ効果の機構の解明は高分子力学物性の未解決の問題のひとつである。マリンズ効果の機構の解明は、エラストマーを用いたタイヤ等の工業製品の力学特性を制御する観点からも重要な問題である。マリンズ効果は、最大ひずみを増加させながら荷重-除荷重のサイクルを行う試験で観察される。マリンズ効果の主な特徴として、①除荷重過程で顕著な応力低下が生じること、②フィラーを添加すると①の応力低下が顕著になること、③再荷重時に過去に与えた最大ひずみを超えると応力-ひずみ関係は初荷重時の挙動と一致すること、④一軸伸長後に除荷重されたエラストマーには力学異方性がみられること、が挙げられる。

マリンズ効果に関する過去のほとんどの研究では、キャラクターゼーションに一軸伸長変形が用いられており、二軸伸長などの他の変形様式を用いた実験的研究は極めて少ない。マリンズ効果は繰り返し変形時のエネルギー損失の起源であり、工業製品としての使用環境ではエラストマーは複雑な変形をうけるため、工業的な観点からも多様な変形様式を用いたキャラクターゼーションは重要である。近年、シリカ粒子をフィラーとして用いたエラストマーが転がり抵抗が少なく燃費性能に優れたタイヤ素材として注目されている。シリカ粒子とゴムマトリックスを共有結合で連結するシランカップリング剤(SCA)の導入がフィラー表面の改質に用いられているが、マリンズ効果への影響は十分に理解されていない。

このような現状をふまえ、本論文は、自作の二軸伸長装置を用いて、平面伸長などの異方的な二軸伸長を含む多様な変形モードを用いてシリカ充填エラストマーの荷重-除荷重のサイクル試験を行い、(1)変形様式とひずみの大きさ、(2)フィラー量、(3)フィラー/高分子界面の改質、がエネルギー損失に及ぼす影響を調べ、マリンズ効果の機構を解明することを目的とした。また、同様の手法で同エラストマーが様々な変形モードのマリンズ効果で生じる力学的異方性を調べ、(1)

～(3)の因子が及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

第2章では、二軸伸長装置を用いた荷重-除荷重のサイクル試験の方法、および得られるデータの解析手法について説明している。様々な変形様式で予備伸長されたエラストマーを用いて、マリンス効果で生じる力学異方性を評価する測定方法についても述べている。また、試料として用いるシリカ充填エラストマーの配合および作製方法の詳細について説明している。

第3章では、様々な変形様式で行ったシリカ充填エラストマーの荷重-除荷重のサイクル試験の測定結果に基づき、上述の(1)～(3)の因子がエネルギー散逸に及ぼす効果を解析しその解釈を与えている。各サイクルの最大ひずみでの貯蔵エネルギー( $W$ )に対する散逸エネルギー( $D$ )の割合で定義される散逸因子( $\Delta$ )に着目し、ひずみテンソルの第一不変量( $I_1$ )を変数に用いると、多様な変形様式と様々なひずみで得られた $\Delta$ と $I_1$ の関係は単一の関数で表せることを明らかにした。低ひずみ領域では $\Delta$ は $I_1$ とともに急激に増加する一方で、高ひずみ領域では $I_1$ によらず一定値( $\Delta^*$ )となった。低ひずみ領域の $\Delta$ の増加は、フィラー/ゴムマトリックス界面の破壊過程を反映している。高ひずみ領域で $\Delta$ が一定値となる挙動は、同領域では入力エネルギーの一定の割合が散逸されることを示しており、破壊された界面層でのフィラー相とゴムマトリックス相の滑りに起因すると推測された。 $\Delta^*$ の値はフィラー量の増加とともに増加した。この結果はフィラー/ゴムマトリックス界面の増加に由来している。また、SCAを添加したエラストマーは未添加のものに比べて $\Delta^*$ の値が小さくなった。この結果はSCAが生成するフィラー/ゴムマトリックス間の共有結合が両成分間の滑りを抑制しエネルギー損失が減少したことを示している。

第4章では、多様な変形様式で様々な大きさのひずみを予備伸長として与えたシリカ充填エラストマーを用い、マリンス効果で生じる力学異方性を評価し、その物理的な解釈を与えている。二軸伸長で予備伸長を与えた試料シートから、より大きなひずみを与えたx軸に対して様々な角度( $\theta$ )で短冊状試料を切り出し、予備伸長されていない試料と一軸伸長時の応力-ひずみ特性を比較することにより、予備伸長で生じた散逸エネルギー( $D_\theta$ )を評価した。 $\theta \neq 0^\circ$ のとき、 $D_\theta$ はx方向のひずみの2乗項とx軸と垂直方向(y方向)のひずみの1乗項の和で表せる一方で、 $\theta \neq 0^\circ$ の $D_0$ はx方向のひずみの2乗項のみで表すことができた。この結果は $D_0$ がy方向のひずみには影響されず、ひずみの交差効果をもたないことを意味している。一方、各方向の応力は他方向のひずみに強い影響をうけひずみの交差効果をもつことから、 $D$ の支配因子は応力場ではなくひずみ場であることが示唆された。予備伸長のひずみ場の異方性が大きいほど、 $D$ の異方性

( $f_\theta = D_0/D_\theta$ )は大きくなることも明らかにした。さらに、SCAを添加したエラストマーでは未添加のものに比べると $f_\theta$ は低下しており、フィラー/ゴムマトリックス界面の滑りが抑制されるために予備伸長で生じる力学異方性が増加することがわかった。

第5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

フィラー充填エラストマーが示すマリンス効果、すなわち応力の顕著なひずみ履歴効果の機構の解明は、高分子力学物性の未解決問題のひとつである。マリンス効果は繰り返し変形時のエネルギー損失の起源であるため、エラストマーを用いた工業製品の力学特性の制御の観点からも重要な問題である。マリンス効果は、荷重-除荷重のサイクルを最大ひずみを増加させながら繰り返

す試験で観察される。マリンス効果に関する過去のほとんどの研究はキャラクターゼーションに一軸伸長変形を用いており、二軸伸長などの他の変形様式を用いた実験的研究は極めて少ない。マリンス効果は繰り返し変形時のエネルギー損失の起源であり、製品としての使用環境ではエラストマーは複雑な変形をうけるため、工業的な観点からも多様な変形様式を用いたキャラクターゼーションは重要である。

本論文は、自作の二軸伸長装置を用いて、平面伸長などの異方的な二軸伸長を含む多様な変形モードを用いてシリカ充填エラストマーのマリンス効果を調べ、(1)変形様式とひずみの大きさ、(2)フィラー量、(3)フィラー/高分子界面の改質、がエネルギー損失に及ぼす影響を調べ、その物理的解釈を与えている。各サイクルの最大ひずみでの貯蔵エネルギー( $W$ )に対する散逸エネルギー( $D$ )の割合で定義される散逸因子( $\Delta$ )に着目し、ひずみテンソルの第一不変量( $I_1$ )を変数に用いると、多様な変形様式と様々なひずみで得られた $\Delta$ と  $I_1$  の関係は単一の関数で表せることを見出している。この関数においては、 $\Delta$ は低ひずみ領域では  $I_1$  とともに急激に増加し、高ひずみ領域では  $I_1$  によらず一定値( $\Delta^*$ )となる。低ひずみ領域での $\Delta$ の強い  $I_1$  依存性はフィラー/ゴムマトリックス界面の破壊過程に、高ひずみ領域で $\Delta$ が一定値となる挙動は破壊された界面層でのフィラー相とゴムマトリックス相の滑りに、それぞれ起因すると結論づけている。さらに、 $\Delta^*$ の値がフィラー量すなわちフィラー/ゴムマトリックス界面の増加とともに大きくなることを見出している。また、シランカップリング剤を導入しシリカフィラーとゴムマトリックスを共有結合で連結すると、両成分間の滑りが抑制され、 $\Delta^*$ の値が低下することも見出している。

同エラストマーのマリンス効果で生じる力学的異方性についても多様な変形モードを用いて調べ、その結果について物理的解釈を与えている。二軸伸長で予備伸長を与えた試料シートから様々な角度で切り出した切片について一軸伸長試験を行い、予備伸長されていない試料と応力-ひずみ特性を比較することにより予備伸長で生じた  $D$  を見積もっている。 $D$  の切り出し角度に対する依存性をもとに、予備伸長によって生じた力学異方性を評価し、 $D$  の支配因子は応力場ではなくひずみ場であることを見出している。さらに、予備伸長のひずみ場の異方性が大きいほど、 $D$  の異方性は大きくなることも明らかにしている。また、シランカップリング剤を用いるとフィラー/ゴムマトリックス界面の滑りの抑制により、マリンス効果で生じる力学異方性が大きくなることも見出している。

本論文は、エラストマーのマリンス効果を既往研究とは異なる新しい見地から実験的に検討し、変形モードによる同効果の差異を見出すとともに、変形モードによらない普遍性もあわせて明らかにしている。この成果は、エラストマーの大変形挙動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設計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掲載されている。

発表論文

1) Mai Than Tam, Morishita Yoshihiro, Urayama Kenji

“Novel Features of the Mullins Effect in Filled Elastomers Revealed by Stretching Measurements in Various Geometries”, *Soft Matter*, **13**, 1966 - 1977 (2017).

2) Mai Than Tam, Morishita Yoshihiro, Urayama Kenji

“Induced Anisotropy by Mullins Effect in Filled Elastomers Subjected to Stretching with

Various Geometries ”,

*Polymer*, **126**, 29-39 (2017).

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があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。