

氏 名	やま した よし ひろ 山 下 義 裕
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論工博第2821号
学位授与の日付	平成6年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	加硫ゴムのカーボンブラックによる力学的補強に関する基礎的研究
論文調査委員	(主 査) 教授 川端季雄 教授 升田利史郎 教授 糊谷信三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、加硫ゴムのカーボンブラックによる力学的補強に関する基礎的研究の成果をまとめたもので、8章からなっている。この研究はこれまで少しずつ明らかになってきているカーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の関数形 $W = CT(I_1 - 3) + \beta(I_1, I_2) + \gamma(I_1)$ において補強効果とされる γ 項をさらに詳細に検討することによってカーボンブラックによる補強機構を解明している。

第一章では本研究の背景、目的および本論文の概要を述べている。

第二章ではひずみエネルギー密度関数の測定に関する理論と実験の方法、測定試料とその作成方法、完全二軸伸長実験、一軸拘束二軸実験、均等二軸バルーン実験と一軸伸長実験の実験方法を説明している。

第三章ではポリイソプレンゴム (IR) とスチレン-ブタジエンゴム (SBR) の各補強系について W 関数を測定し、いずれも前掲の式が成り立つことを確認した。すなわち、カーボンブラックの補強によって純ゴムの性質はそのままひずみエネルギー密度関数の中に保たれ、補強効果は主に温度に依存しないエネルギー弾性項として γ 項に現れ、またこのエネルギー項は近似的に I_1 のみの関数形になる。カーボンブラックが添加されることにより全体に占めるゴムの体積分率は実際には減少しているの見掛け上、温度 T の比例定数 C はカーボンブラックの添加量が増えるにつれて減少すると考えられるが、詳細に検討してみるとほとんど変わらないか僅かに逆に増大している。これはカーボンブラックが架橋点として働くことによる架橋密度の見掛け上の増大効果がゴムの体積分率の低下を相殺していると結論している。

第四章では補強に関わるモデル構造の検討をしている。カーボンブラックは集まって粒子集団をつくり、これが分散していることがわかっている。 γ 項がエネルギー弾性であり、 I_1 の関数であることから、カーボンブラックの添加によってカーボンブラックの粒子集団間を結ぶかなり緊張し、分子運動が拘束された分子鎖束が存在しこれが高次ネットワークを作っている、としてエネルギー弾性を示す弾性体エレメントからなるランダムネットワーク構造のモデルについて計算で導いた W 関数と実際のカーボンブラック補強ゴムのそれを比較検討した。その結果両者の関数形の間にはよい一致が見られることを見いだした。ひずみエネルギーにおいて高次ネットワークのそれが占める割合はカーボンブラックが 50phr 添加された

場合では約0.2と推定される。

第五章ではゴム分子鎖がかなり緊張した状態では、分子鎖束がエントロピー弾性的でなく、エネルギー弾性の特性が支配的になることを純ゴムを用いた高伸長下での二軸測定により確かめた。この測定は新しく試作された一軸拘束二軸変形専用測定機により可能になった。その結果 $\partial W/\partial I_1$ は I_1 が25以下ではこれまでの純ゴムの結果と同様に温度に比例するが、それ以上の伸長では徐々に温度依存性が減少し始め、 I_1 が40付近でほとんど温度依存性がなくなった。さらにひずみエネルギーそのものを求めたところ、 I_1 が30付近からエントロピー弾性項が増加せず、エネルギー弾性項が急激に増大し始める。そのため弾性の温度依存性がなくなったようになる。以上の基礎的実験結果からカーボンブラック補強ゴムにおけるエネルギー弾性発現の機構としては、カーボンブラック粒子集団にゴム分子鎖が捉えられることにより、ゴム分子がガウス鎖とは違った、かなり運動を制限された状態になることでエネルギー弾性が発現すると推論している。

第六章では補強の強度への効果を実験的に調べている。そして純ゴムで提案された最大ひずみ破壊説がカーボンブラック補強ゴムでも成り立つことを明らかにした。しかし破断ひずみは補強ゴムの場合も純ゴムのそれと同じであることを明らかにし、破断応力は補強により $\partial W/\partial I_1$ 成分が著しく増大するので、二軸伸長強度が高められるという事実を見いだした。

第七章ではカーボンブラック補強ゴムのひずみエネルギー密度関数を応力解析など工業的に応用するため、関数の単純な近似式、近似度の高い近似式、一軸拘束二軸伸長と一軸伸長を用いた近似式について提案している。

第八章では、本論文の研究成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

ゴムがカーボンブラック粒子によってその強度が数倍から十数倍にも高まることは以前からよく知られ、カーボンブラック補強ゴムは広く実用されている。しかしその補強効果の発現機構はまだ解明されていない。本論文はその解明を目的としたものであり、得られた成果は次の通りである。

(1) 非補強純ゴムと補強ゴムのそれぞれのひずみエネルギー密度関数 W を二軸大変形実験によって詳細に測定し、補強効果が変形テンソルの不変量 I_1 による偏微分関数 $\partial W/\partial I_1$ に強く現われることを確認した。

(2) その補強効果を詳細に調べた結果、純ゴムの W 関数に新たに補強による項が加算され、それは I_1 に強く依存し、不変量 I_2 には鈍感であること、また温度依存性を持たないことを確認し、その発現の源はエネルギー弾性の関わる機構と推論した。

(3) 以上の結果に基づき、補強ゴムの内部構造モデルをつくり、その W 関数を計算した。すなわちカーボンブラック粒子集団塊がゴム相内に分散し、それぞれが分子鎖を捉え、粒子塊をつなぐ分子鎖束を形成し、それを要素とする高次網目を形成すること、要素の分子鎖は動きが制限され、エネルギー弾性を示すことを仮定して計算した W 関数が実測のそれと関数形状が極めて相似することを示した。

(4) 二軸伸長破壊実験を実施し、補強が破壊ひずみを変化させないことを確認し、この結果と、補強が

Wの値を著しく増加させる結果とから破壊応力が著しく補強されるという機構を明らかにした。

以上のように、本論文はこれまで詳細が不明であったカーボンブラックによるゴム補強機構の解明を大きく進めた。学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成6年1月20日に論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。