

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Study on reinforcement mechanism of elastomer using butadiene rubber/resin composite
著者(和文)	高橋佑季
Author(English)	Yuki Takahashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11235号, 授与年月日:2019年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中嶋 健,穴戸 厚,川内 進,古屋 秀峰,扇澤 敏明
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11235号, Conferred date:2019/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	高橋 佑季		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	中嶋 健 教授	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

高性能タイヤ開発を目的として、近年ゴム材料の高強度化が求められている。ブタジエンゴム・樹脂複合体 (VCR) は、ブタジエンゴム (BR) をシンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエン (SPB) 樹脂で補強したゴム材料であり、高性能タイヤへの適用が期待される。本論文では、VCR の補強メカニズムを解明し、さらなる材料開発に生かすべく、ナノ触診原子間力顕微鏡 (AFM) という手法を用いて、VCR のナノ力学物性を詳細に調べた。具体的には、BR 相・SPB 相間の界面領域が力学物性に及ぼす影響、伸長状態のモルフロジーの変化や応力分布の観察と SPB 骨格をもつ高補強ネットワーク構造の提唱、繰り返し伸長によるナノ構造変化の追跡、相溶化剤の効果、などについて精査した。

第 1 章「Introduction」では、ゴム産業の背景、ゴムの補強の先行研究、本研究に用いる材料のポリブタジエンについて概説し、本研究の目的を述べた。第 2 章「Theory」では、これまで過去に提唱されているゴムの補強に関する数々の理論についてまとめた。また、本研究の実験に用いるナノ触診 AFM について概説するにあたり、AFM の仕組み、ナノ触診のベースとなるフォースマップ測定、その解析に必要な接触力学モデルと JKR 2 点法についてまとめた。第 3 章「Experiments」では、実験に用いるポリマー (BR、VCR など) の合成手順、加硫シートを作製するための配合加工方法、各種分析とその使用条件について記した。第 4 章「Basic study of butadiene rubber/resin composite」では、まず VCR の合成について説明した。ブタジエン重合の 2 段階反応として、先にゴム (BR) を合成し、続いて樹脂 (SPB) を合成することで VCR を得た。VCR は、機械的に SPB を BR に混合させたブレンド物やカーボンブラック (CB) 充填 BR よりも力学物性 (引張強度) に優れていた。ナノ触診 AFM により VCR を観察した所、弾性率の低い BR 相と弾性率の高い SPB 相の間に中間の弾性率を有する界面領域が 50nm ほどの厚みで存在していることが明らかになった。また、引張試験で得られたマクロのヤング率を、界面領域を考慮した平均弾性率で説明することができた。界面領域は力学物性を議論する上で重要な構造であると考えられる。第 5 章「Observation of deformed samples」では、応力歪み曲線で得られる VCR の高い引張強度の起源を探るべく、伸長状態の VCR および CB 充填 BR のナノ触診 AFM

観察を実施した。伸長によって VCR は、SPB は伸長方向に配向し、SPB 骨格に沿って高弾性率のマトリクスが連続相となるネットワーク構造を形成していることが明らかになった。一方、CB 充填 BR は CB 粒子をジャンクションとしてマトリクス全体に均一に応力がかかる構造を有しており、先行研究のモデルと一致する結果であった。さらに VCR および CB 充填 BR それぞれの補強モデルに当てはめた弾性率が、引張試験で得られた応力歪み曲線を再現できることが明らかになり、モデルの妥当性を示唆する結果になった。第 6 章「Effect of cyclic deformation」では、変形履歴を与えた際の VCR のモルフォロジーや弾性率分布の変化、古くに提唱されているゴムのマリンス効果がナノ物性に与える影響について精査した。繰返し歪み下でも SPB ネットワークは保持され、繰返し伸縮することが明らかになった。繰返し歪みを与えることで、マトリクスの弾性率が低下し、界面領域の面積が減少することが分かった。この結果は先行研究の CB 充填ゴムの傾向と酷似したものであった。その変化を考慮し、2 回目以降の応力歪み曲線は、マトリクスの弾性率で説明できることが明らかになった。第 7 章「Improvement of VCR」では、VCR の改良を目的に、相溶化剤を含有するグラフト VCR を合成し、SPB の微細化に成功した。破断伸びが向上したものの、VCR 以上の高強度が得られなかった。SPB の微細化し、界面領域の面積が増加したことで、接着性が向上し、かつサイズ効果で応力集中の抑制により破断伸びが向上したものと推測する。一方、SPB が微細化することで VCR の特有の SPB のネットワークが形成できず、CB 充填系の補強構造に近づいたため強度が得られなかったと推測される。第 8 章「Conclusion and future work」では、本論分の要点を総括して述べた。総括として、マクロな力学物性としてヤング率、引張強度、マリンス効果をナノスケールの評価で再現することができ、静的な変形に対応する補強メカニズムの解明ができたと言える。一方、より現実的な破壊現象として、“疲労”や“摩耗”などが挙げられる。動的で微小な変形を繰り返すことでこれらの破壊が生じる。ゴムの破壊メカニズムは未解明問題である。そこで、本研究を応用して、ゴム材料の疲労破壊、摩耗破壊のメカニズム解明につなげていきたいと考える。

(博士課程)

Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 応用化学 系
Department of Graduate major in 応用化学 コース
学生氏名： 高橋 佑季
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of

指導教員(主)： 中嶋 健 教授
Academic Supervisor(main)

指導教員(副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

To obtain the reinforced elastomer and elucidate the reinforcement mechanism for rubber, butadiene rubber/resin composite (VCR) is designed by using a synthesis method for a rubber composite filled with highly crystalline resin, which is derived from only 1,3-butadiene. The fibril fibers of SPB resin are highly dispersed in the BR matrix of VCR.

The nanostructure of VCR is investigated by using nano-palpation AFM. The interfacial region in VCR is found between BR and SPB. The area of interfacial regions is around twice as much as that of SPB in VCR, regardless of SPB contents. Average JKR modulus of the region combined with matrix and interface is revealed to have good correlation with Young's modulus given from tensile test. The interfacial region is one of the key structures in thinking of the reinforcement of elastomer.

Nano-palpation of deformed samples is carried out. Its result suggests that SPB has two merits for reinforcement of rubber. First, it's easier for SPB to build the network structure in small amount of the filler. Second, SPB can be deformed and oriented with elongated rubber. SPB is "elastic filler". The SPB skeleton network structure can support higher loading in VCR.

Cyclic deformed VCR is investigated to clarify origin of Mullins effect. The mechanical property of the cyclic deformed VCR is related to only matrix because of the damage in the interfacial region. The essential structure of VCR is maintained even if the specimen is damaged by cyclic deformation. Mullins effect is reproduced by nano-palpation AFM.

The dispersity of SPB is modified to improve the mechanical property of VCR by in-situ synthesis of the compatibilizing agent. However, its tensile modulus is inferior to normal VCR though elongation at break is improved. The results suggest that the relatively large and high aspect ratio SPB must be essential to reinforcing effect.