修士論文

シリカ充填ゴムの
内部微視構造のモデル化と変形応答の
シミュレーションによる評価

指導教員：屋代 如月

望月　利紀

2011年2月

神戸大学大学院 工学研究科 博士課程前期課程 機械工学専攻

Master Thesis

Modeling and Evaluation of Deformation Behavior of Silica-Filled Rubber with Internal Microscopic Structures

February 2011

Division of Mechanical Engineering,
Graduate School of Engineering,
Kobe University, Kobe, Japan

TOSHIKI MOCHIZUKI

要 約

本研究では，カーボンブラック充填ゴムと粒子分布形態やゴム部と界面との相互作用の異なるシリカ充填ゴムについて，実験により新たに確認された内部構造が力学的特性に与える影響をシミュレーションによって検討し以下の結果が得られた．

まず，実験によって示唆されるゲル相のネットワーク構造を有するシリカ充填ゴムの力学特性を評価可能な解析モデルを新たに構築した．シミュレーションによって様々な方面からゲル相の内部構造がシリカ充填ゴムの力学特性に及ぼす影響を明らかにし，適切なシリカ充填ゴムの解析モデルについて検証した．次いで，ネットワーク構造を有しない場合との比較を行うことで，ネットワーク構造がシリカ充填ゴムの力学的特性に及ぼす影響を抽出した．その結果，ネットワーク構造では，配向硬化が進行しやすいゲル相の分子鎖ストレッチが上昇するため，変形抵抗が増大し，ユニットセル全体の応力を上昇させていることが明らかになった．次に，ゲル相においてからみ点数が変化すると示唆されていることを反映して，非アフィン分子鎖網目モデルをゲル相に適用し，その影響について検討した．その結果，1 サイクル目の負荷時の応力が上昇し，ヒステリシスロスが増加することを確認した．さらに，新たに実験により見積もられたゲル相物性をシミュレーションモデルに導入し解析を行うことでゲル相物性がヒステリシスロスに与える影響について検討した結果，今回導入した物性は，小さいストレッチの範囲の値を外挿したものであり，配向硬化を過剰に抑制し，シリカ充填ゴムの変形挙動の適切な評価には至らないことが分かった．そして，実験により新たに観察された数珠繋ぎ構造についてモデル化を行い，数珠繋ぎ構造が変形挙動やヒステリシスロスに及ぼす影響を検討した．その結果，引張方向へ連結した数珠繋ぎ構造の影響により高ストレッチ時に変形抵抗が増大し実験結果に近い傾向を示すことを確認した．また，圧縮方向に連結した粒子が引張方向に配向するような複雑な動きを呈し，それにより発生する分子鎖ストレッチの上昇が配向硬化に寄与することにより応力が上昇し，実験に近い結果となった．このように，ヒステリシスロスの過小評価はあるものの，実験によって観察されるゲル相のネットワーク構造やシリカ粒子の数珠繋ぎ構造の存在がシリカ充填ゴムの力学特性に及ぼす影響を評価可能なシミュレーションモデルを構築することができた．

Summary

Owing to the wide range of controllability in mechanical characteristics by adding the coupling agent, silica-filled rubber draws attention for extensive usage. Here, to clarify the mechanism of the marked increase in deformation resistance in silica-filled rubber in detail, we constructed the finite element homogenization models of silica-filled rubber. These models can reflect various experimental observations that include changes in microscopic structural characteristics such as distribution morphology of silica particles, the thickness of the interfacial phase between silica and rubber, and the networklike gel structures developed from the interfacial phase.

A series of computational simulation clarified that apart from the conservative estimation of hysteresis loss, the present computational simulation well reproduces the main characteristics of the experimentally observed high deformation resistance over the later stage of deformation. The networklike structure connecting the silica particles is attributable to the increase in deformation resistance caused by orientation hardening that starts at a small stretch. Correspondingly, it was revealed that the main mechanism of enhancing the mechanical characteristics of silica-filled rubber is the highly localized deformation induced in the rubber and network gel phases with a high deformation resistance. The latter phase is easily controlled by changing the amount of the coupling agent. On the other hand, simulation results by using the experimentally observed physical properties of gel phase provided the underestimation on the deformation resistance over the later stage of deformation, which is attributable to the physical properties of gel phase that were extrapolated from those in small range of stretch. Subsequently, we examined the influence of bumper-to-bumper structures that were observed by recent experiments, upon the deformation behavior and hysteresis loss. The results suggested that the remarkable rise of the deformation resistance observed by the experiment in silica filled rubber is attributable to the bumper-to-bumper structure existing the tensile and compressive directions which cause the high orientation hardening in the gel phases. These all results suggest the capability of the proposed method to the evaluation of the characteristics of mechanical behavior of silica filled rubber, which may contribute the designing silica filled rubber with functional capability.

目次

第1章

緒言

各種フィラーを高充填させせることにより，弾性率，引張強度，引裂き強度，破断エネルギー等の機械的特性を大幅に向上させたゴム材 [1] は，タイヤ，衝撃吸収材，防振ゴムなどの工業材料や，ボール，シューズ，ラケットなどのスポーツ用具材料として，多種多様な用途に利用されている．なかでも，シリカ充填ゴム（図 1.1(b)）やカーボンブラック (CB) 充填ゴム（図 1.1(c)）は タイヤの材料として広範に利用されている．このようなゴム材は，負荷時に比べて除荷時の応力が低下するヒステリシス (履歴) 現象 [2] や粘弾性的応答 [3] が生じることが報告されており，それらの発現は材料の強度，機能と密接に関係している．例えば，防振材，衝撃吸収材として用いる場合は，ヒス

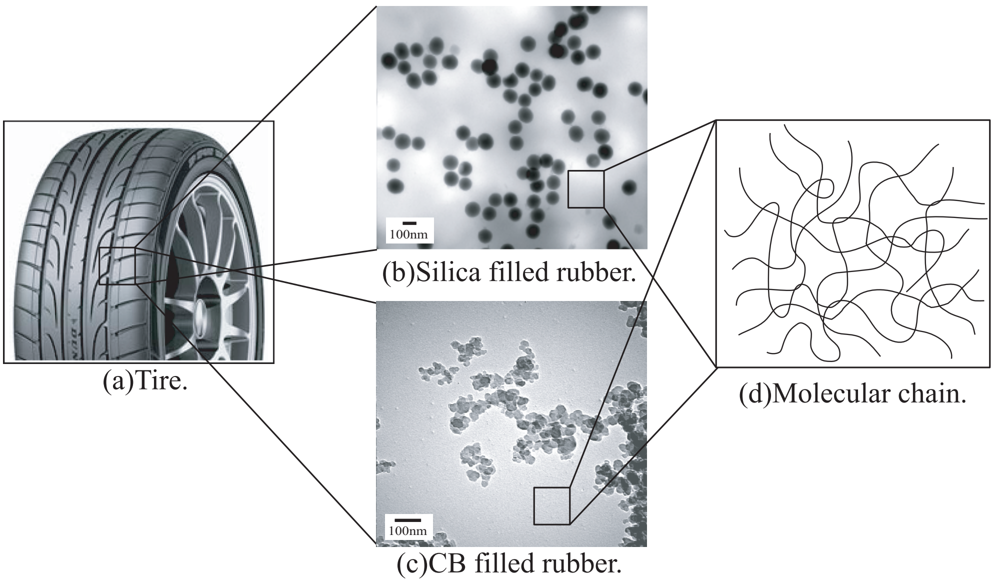

Fig.1.1 Hierarchy of rubber[4].

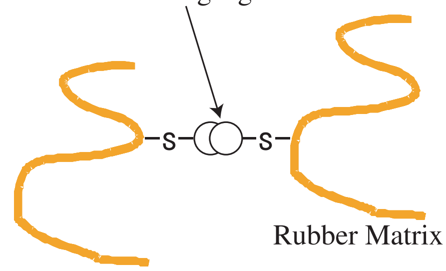

Fig.1.2 Concept of contribution by crosslinking agent.

テリシスロスによる発熱でエネルギーを発散し振動や衝撃を和らげる必要があり，自動車のタイヤとして用いる場合は，タイヤの転がり抵抗の原因となるヒステリシスロスを低減することで，燃費性能の向上が図られる．さらにフィラー充填ゴムのヒステリシスや粘弾性応答は，未充填ゴムに比べて顕著になることも確認されている [2]．未充填ゴムのヒステリシスや粘弾性挙動の発現については，分子鎖のからみ点数変化 [8] や分子鎖の滑り [5]，高分子鎖の周囲の分子鎖との相互作用 [1] など様々なメカニズムが提案されており，また，マイクロ粒子充填ゴムの変形挙動についても，象論的な考えの基に，幾つかの提案がなされている [1][3][5][6]．我々の研究グループではこれまで，CB 充填ゴムの高機能性発現の詳細なメカニズム，特に CB 充填に伴うゴム部の微視的変形挙動と CB 充填ゴムの巨視的応答の関係を明らかにするため，ゴム部の適切な構成式の定式化と，CB 充填ゴムが材料の機械的特性に及ぼす影響，微視領域における変形挙動を検討し得るシミュレーションモデルの構築，評価など，広範多岐に及ぶ研究を推進し，得られた成果はタイヤの実際の設計にも用いられている [7]~[9]．

現在，工業的に利用されているゴム材料の多くは多量生産が容易な CB が充填材として用いられている．その一方，シリカが新たな充填材として脚光を浴びている．タイヤの場合，シリカ充填ゴムは CB のそれと較べ転がり抵抗が小さくなるため燃費の向上をもたらすタイヤ材料となり得ることが報告されている [10]．さらに CB は石油を原材料とするのに対し，シリカは石油を原材料としないことから脱石油にも貢献すること等の長所があげられる．加えて，シリカ充填ゴムにおいては，シリカとゴムは界面結合剤（カップリング剤）によって化学的に結合しているため，界面制御によりシリカ充填ゴムの力学特性を大幅に変化させることが可能である．図 1.2 にシリカ充填ゴムのカップリング剤の充填効果の概念図を示す．このようにカップリング剤の一部は

加硫時にゴムの分子鎖同士を結合させる架橋剤となることが示唆されており[11]，カップリング剤の添加によってシリカ充填ゴムに大幅な力学的特性の変化をもたらすメカニズムに関しては未知な点が多い．そこで，シリカ充填ゴムに関してはこれまで，カップリング剤の添加によりゴムマトリックス部のからみ点数が変化すると仮定し，従来の非アフィン分子鎖網目理論[12][13]にカップリング剤の体積含有率の関数を導入した非アフィン分子鎖網目理論の構成式を構築し，これによりカップリング剤添加の影響を考慮し力学特性評価を行ってきた．シリカ充填ゴムではシリカ粒子間で界面相の一部が成長しネットワーク構造を呈していることや，シリカ粒子が界面相により数珠繋ぎに連結した構造が実験によって示唆されているが，界面相以外のゴムマトリックス部にカップリング剤の存在を実験により確認するに至っていない．このように，CB 充填ゴムと粒子分散形態やゴム部と界面との相互作用が異なるシリカ充填ゴムについては明らかにされていない点が多く，さらなる研究が必要とされる．そこで本研究では，カップリング剤は界面相及び界面相の一部が成長したネットワーク相のみに影響を与え，それ以外のゴムには影響を与えないものと仮定し，ネットワーク構造や数珠繋ぎ構造を呈したシリカ充填ゴムの解析モデルを提案する．さらに，ゲル相物性等の種々の実験事実を反映させたシミュレーションモデルにより解析を行い，シミュレーション結果と実験結果の比較を行う．このように，シリカ充填ゴムの内部構造が力学的特性に与える影響を検討し，適切な設計指針を与えるための基礎資料を提示する．

第2章

基礎理論

本章では，まずゴム弾性応答を記述するために発展してきた，分子鎖網目理論[(18)~(25)]について説明する．次に，分子鎖に管模型[(14)]を用い，非ガウス鎖理論に基づく非圧縮性を考慮したゴム粘弾性体の構成式について説明する．さらに，シリカ充填ゴムにおける分子鎖のからみ点数の変化を許容する非アフィンモデルへの一般化を行う．次に，2 変数漸近展開理論に基づく均質化法の基本的な考え方を述べた後，ゴムの構成式を更新ラグランジュ法に基づく均質化理論[(15, 16)]に導入することにより，微視的関係式及び巨視的平衡式を導出し，その有限要素表示式を示す．

2.1　ゴム単相の構成式

2.1.1　分子鎖網目理論

高分子とは，非常にたくさんの原子 (多くの場合は炭素原子) が共有結合によって連結したもので，図 2.1(a) に示すような長い鎖にたとえることができる．この繰り返しの構成単位をモノマーという．そして，個々の (炭素) 原子は，原子同士の結合を軸としてその周りで互いにほぼ自由に回転することができるため，全体として曲がりくねった，様々な形態をとることができる．例えば，図 2.1(a) に示す分子鎖の連続する三つの炭素原子に注目すると，共有結合による連鎖であるから，結合長さ $l = 1.54$Å，結合角 $\theta = 70.53^\circ$ と確定している[(17)]．これに対して，第 4 番目の炭素原子の結合は，l と θ を一定に保ちながら，第 2 結合を軸に回転可能となり，その位置は，回転角の関数として表されるポテンシャルエネルギによって決まる．このような考え方で高分子材料の微視的構造を忠実に考慮したモデルを構築し，高分子材料の挙動を表現することが

原理的には可能である．しかしながら，実際の適用に当たっては，多くの時空的な制約が加わるため，図 2.1 に示すような粗視化した分子鎖網目モデル [18] が用いられる．

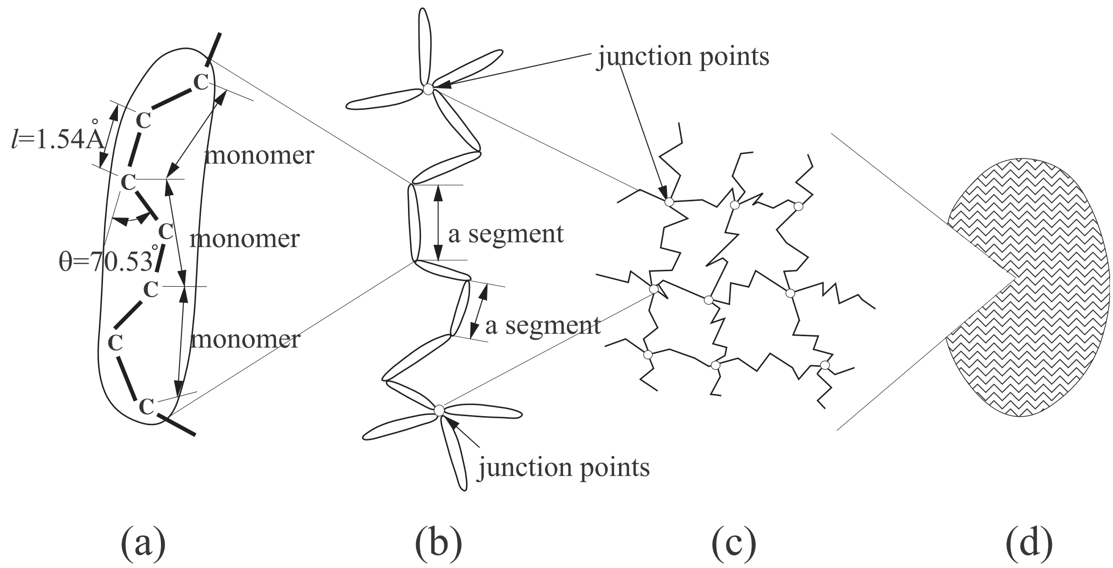

Fig.2.1 Concept of hierarchical structure of polymeric material[18], (a)molecular chain, (b)segment, (c)structure of network, (d)macroscopic continuum.

分子鎖網目理論は，ゴム弾性応答を記述するために発展してきた [19]~[25]．この理論は，図 2.1(d) に示すように，連続体としての高分子材料は，図 2.1(c) に示す，分子間の化学的結合あるいは物理的結合により接合点において連結された鎖が，ランダムに配向した網目構造を有しているという概念に基づいている．さらに，(i) 接合点は原子の揺らぎ周期に対して長時間的には平均位置が変化せず，接合点周りの摂動は無視できる，(ii) 二つの接合点を両端に持つ分子鎖の端－端ベクトル (end-to-end vector) は，それが埋め込まれている材料の連続体と共変形をするとの仮定を置く．このようなモデルをアフィンモデルという．図 2.1(b) に示す 1 本の鎖は，図 2.1(a) に示すいくつかのモノマーからなる複数のセグメントにより構成されているものとする．モノマーの数が十分多ければ，スケーリング則によって鎖の巨視的な性質は変わらないため [20]，セグメントを鎖の構成単位として取り扱うことが可能となる．図 2.1(b) に示す二つの接合点によって定義される分子鎖の形態が非ガウス統計分布に従うとすると，二つの接合点を結ぶ方向にストレッチ λ を加えた場合に生じる応力 σ は次式で表すことがで

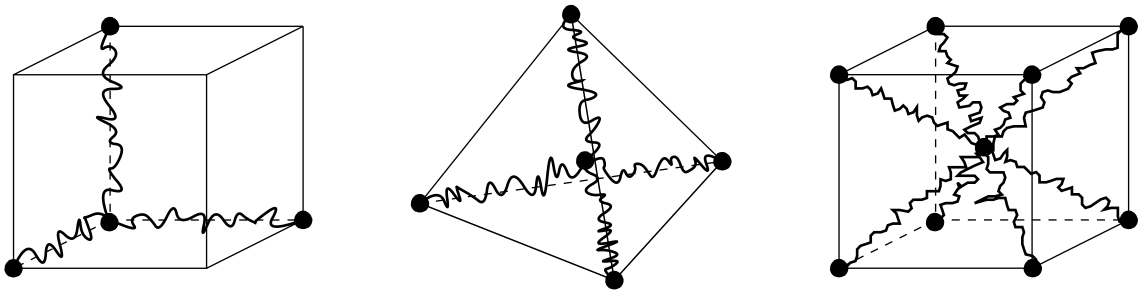

Fig.2.2 Molecular chain network model, (a) three chain model, (b) four chain model, (c) eight chain model.

きる [19].

$$\sigma = k_B T \sqrt{N} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) \tag{2.1}$$

ここで，N は 1 鎖あたりのセグメント数，k_B は Boltzmann 定数，T は絶対温度である．また，関数 $\mathcal{L}(x)$ は次式で定義される Langevin 関数である．

$$\mathcal{L}(x) = \frac{d}{dx} \left\{ \ln \left(\frac{\sinh x}{x} \right) \right\} = \coth x - \frac{1}{x} \tag{2.2}$$

網目の全体的な応答特性は，個々の鎖の寄与を考えることにより得ることができるが，その取り扱いは数学的に極めて困難なものとなる．そこで，網目構造の応答モデルを得るために簡便な平均化手法が提案されている．

James 及び Guth[21] は単位体積あたり n 本の鎖を含む網目は直行する 3 本の軸方向に $n/3$ ずつの鎖が配置されたものと相当であると仮定した，図 2.2(a) に示す 3 鎖モデルを提案した．Wang 及び Guth[22] はこの 3 鎖モデルを等 2 軸変形に適用した．同様に，Treloar[23] は，図 2.2(b) に示す 4 鎖網目モデルの概念 [24] をゴム弾性に適用することを提案したが，主ひずみ空間における対称性を表現することができないことが示されている [25]．Arruda 及び Boyce[25] は図 2.2(c) に示す 8 鎖モデルを提案し，これらの網目モデルの中で最も広範な変形モードに適用できることを示した．本研究では，8 鎖モデルを基礎としてゴム粘弾性体の構成式を定式化する．

2.1.2 ゴム粘弾性体の構成式

図 2.2(c) で示される 8 鎖モデルはゴム超弾性体の変形応答を記述するのに用いられている．超弾性体とは負荷を受け大きく変形した後，完全に除荷すると元の状態に戻

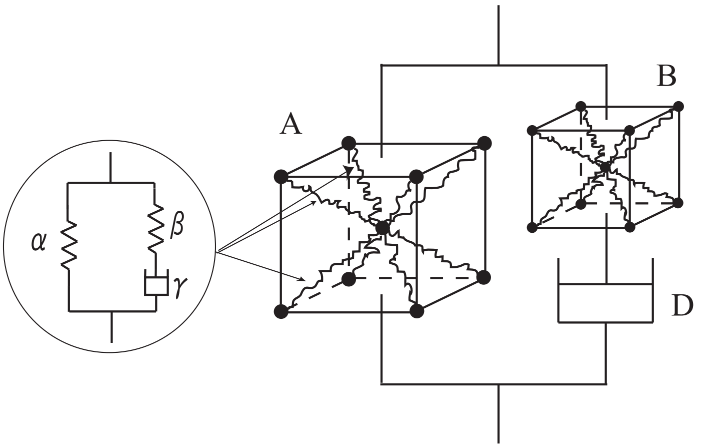

Fig.2.3 Revised eight chain model.

る弾性体である [27]．しかしながら，実際の分子鎖は周囲の分子鎖からの摩擦に起因する粘性も持ち合わせている．そこで，ゴムの粘弾性挙動を記述するために，図 2.3 に示すような粘弾性８鎖モデルとダンパーで構成されるモデルを構築する．周囲の分子鎖からの摩擦を表現するために，図 2.2(c) に示す８鎖モデルの各単鎖に，図 2.3 挿入図に示す粘性抵抗をもつバネ・ダンパーの標準モデルを導入した新たな８鎖モデル A が提案されている [26]．ここで用いた粘性抵抗は，後に説明する管模型 [14] によって表される．ここで，初めに８鎖モデル A の構成式を記述する．式 (2.1) より，単分子鎖の二つの接合点を結ぶ方向にストレッチ λ_c を加えた場合，図 2.3 挿入図に示すシステムにストレッチ λ_c を加えた場合に生じる応力 σ_c は次のように表せる．

$$\sigma_c = C_\alpha^R \sqrt{N_\alpha}\lambda_c \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_c}{\sqrt{N_\alpha}}\right) + C_\beta^R \sqrt{N_\beta}\frac{\lambda_c}{\lambda_\gamma}\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_\beta}{\sqrt{N_\beta}}\right) \tag{2.3}$$

ここで $C_\alpha^R = n_\alpha k_B T$，$C_\beta^R = n_\beta k_B T$，$n = n_\alpha + n_\beta$，$n$ は単位体積中に含まれる鎖の数，N_α，N_β は分子鎖のセグメント数で $\sqrt{N_\alpha}$，$\sqrt{N_\beta}$ は分子鎖の限界伸びを表す．また，図 2.3 に示す単分子鎖の各要素のストレッチを λ_α，λ_β，λ_γ とし，$\lambda_\alpha = \lambda_c$ である．その他の添え字 α, β, γ についても，図 2.3 に示す要素 α, β, γ と対応している．ただし，

$$\lambda_c = \lambda_\beta \lambda_\gamma \tag{2.4}$$

である．一方，変形前の体積を基準にした単位体積あたりの仕事に相当するひずみエネルギー密度関数 W を用いると，応力 σ_c は次式のように表せる [28]．

$$\sigma_c = \lambda_c \frac{\partial W}{\partial \lambda_c} \tag{2.5}$$

式 (2.3)，式 (2.5) より恒等的に次式が成り立つ．

$$\frac{\partial W_c}{\partial \lambda_c} = C_\alpha^R \sqrt{N_\alpha} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_c}{\sqrt{N_\alpha}} \right) + C_\beta^R \sqrt{N_\beta} \frac{1}{\lambda_\gamma} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_\beta}{\sqrt{N_\beta}} \right) \tag{2.6}$$

8 鎖モデル [25] の場合，主ストレッチを $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ とすると，分子鎖のストレッチは $\lambda_c = \sqrt{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)/3}$ と表すことができるので，

$$\frac{\partial \lambda_c}{\partial \lambda_i} = \frac{\lambda_i}{3\lambda_c} \tag{2.7}$$

の関係が成り立つ．式 (2.5)-(2.7) より，8 鎖モデル A の主ストレッチ方向の応力 σ_i^A とストレッチ λ_i は次の関係で与えられる．

$$\begin{aligned} \sigma_i^A &= \lambda_i \frac{\partial W}{\partial \lambda_i} = \lambda_i \frac{\partial W}{\partial \lambda_c} \frac{\partial \lambda_c}{\partial \lambda_i} \\ &= \frac{1}{3} \left\{ C_\alpha^R \sqrt{N_\alpha} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_c}{\sqrt{N_\alpha}} \right) + C_\beta^R \sqrt{N_\beta} \frac{1}{\lambda_\gamma} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_\beta}{\sqrt{N_\beta}} \right) \right\} \frac{\lambda_i^2}{\lambda_c} \end{aligned} \tag{2.8}$$

ここで，図 2.3 の 8 鎖モデル B の主ストレッチ方向の応力 σ_i^B と弾性ストレッチ λ_i' は次のように表せる [25]．

$$\sigma_i^B = \frac{1}{3} \left\{ C_{\alpha B}^R \sqrt{N_{\alpha B}} \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_{cB}}{\sqrt{N_{\alpha B}}} \right) \right\} \frac{\lambda_i^{2\,\prime}}{\lambda_{cB}} \tag{2.9}$$

ゴム粘弾性体の変形は体積変化が小さいとしてそれを無視する場合が多い．そこで，本研究では，非圧縮性ゴム粘弾性体を取り扱うものとし，非圧縮性を満たすために静水圧 p を用いる．この時，式 (2.8) , (2.9) を用いると，非圧縮性ゴム粘弾性体の構成式は次式のように表せる．

$$\sigma_i = \sigma_i^A + \sigma_i^B - p \tag{2.10}$$

また，構成式 (2.10) の速度形式は，Kirchhoff 応力の Jaumann 速度 $\overset{\triangledown}{S}_{ij}$ とひずみ速度テンソル $\dot{\varepsilon}_{kl}$，粘性ひずみ速度テンソル $\dot{\varepsilon}_{kl}^p$ を用いて，次のように表すことができる．

$$\begin{aligned} \overset{\triangledown}{S}_{ij} = \frac{1}{3} \Bigg[& \left\{ C_\alpha^R \sqrt{N_\alpha} \left(\frac{\zeta}{\sqrt{N_\alpha}} - \frac{L}{\lambda_c} \right) + \frac{C_\beta^R \sqrt{N_\beta}}{\lambda_\gamma} \left(\frac{\zeta'}{\lambda_\gamma \sqrt{N_\beta}} - \frac{L'}{\lambda_c} \right) \right\} A_{ij} A_{kl} / A_{mm} \\ & + \left\{ \frac{L C_\alpha^R \sqrt{N_\alpha}}{\lambda_c} + \frac{L' C_\beta^R \sqrt{N_\beta}}{\lambda_c} \right\} \{ \delta_{ik} A_{jl} + A_{ik} \delta_{jl} \} \Bigg] \dot{\varepsilon}_{kl} \\ & - \frac{C_\beta^R \sqrt{N_\beta} \dot{\lambda}_\gamma}{\lambda_\gamma^2 \sqrt{3 A_{mm}}} \left(L' + \frac{\lambda_\beta \zeta'}{\sqrt{N_\beta}} \right) A_{ij} + \frac{1}{3} \Bigg[\left\{ C_{\alpha B}^R \sqrt{N_{\alpha B}} \left(\frac{\zeta''}{\sqrt{N_{\alpha B}}} - \frac{L''}{\lambda_{cB}} \right) \right\} A'_{ij} A'_{kl} / A'_{mm} \\ & + \frac{L'' C_{\alpha B}^R \sqrt{N_{\alpha B}}}{\lambda_{cB}} \{ \delta_{ik} A'_{jl} + A'_{ik} \delta_{jl} \} \Bigg] (\dot{\varepsilon}_{kl} - \dot{\varepsilon}_{kl}^p) - \dot{p} \delta_{ij} \end{aligned} \tag{2.11}$$

式 (2.11) の具体的な導出方法については [付録A] を参照されたい．ここで，A_{ij} は左 Cauchy-Green 変形テンソル，$L = \mathcal{L}^{-1}(\lambda_c/\sqrt{N_\alpha})$，$L' = \mathcal{L}^{-1}(\lambda_\beta/\sqrt{N_\beta})$，$L'' = \mathcal{L}^{-1}(\lambda_{cB}/\sqrt{N_{\alpha B}})$, $\zeta = L^2/(1-L^2 csch^2 L)$，$\zeta' = L'^2/(1-L'^2 csch^2 L')$, $\zeta'' = L''^2/(1-L''^2 csch^2 L'')$ である．また，添え字に図 2.3 と対応したものを付した．本研究ではペナルティ法を用いることにより，非圧縮性を近似的に満足させる．

次に粘性抵抗を表現する，要素 β, γ の扱いについて説明する．ここでは，要素 B，D も要素 β, γ と同様の動きをすると仮定して取り扱う．ある時刻に変形勾配が $\boldsymbol{F}$ となるような負荷あるいは変形を受けているゴムの変形を考える．その時の変形勾配 $\boldsymbol{F}$ を次式で定義する [29]．

$$\boldsymbol{F} = \frac{\partial \boldsymbol{x}}{\partial \boldsymbol{X}} \tag{2.12}$$

ここで，$\boldsymbol{X}$ は物体点の基準配置，$\boldsymbol{x}$ は現在の配置を表す．ゴムにおける基準配置は分子鎖がランダムに配向した等方性状態である．図 2.4 に示すように，変形勾配 $\boldsymbol{F}$ は弾性部分 $\boldsymbol{F}^\beta$ と粘性部分 $\boldsymbol{F}^\gamma$ に次式のように分解できる．

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}^\beta \boldsymbol{F}^\gamma \tag{2.13}$$

$\boldsymbol{F}^\gamma$ は完全な除荷状態で応力解放配置を表す．また，変形勾配 $\boldsymbol{F}$ は弾性ストレッチ $\boldsymbol{V}^\beta$，回転 $\boldsymbol{R}$，粘性ストレッチ $\boldsymbol{U}^\gamma$ を用いて次の形で表現される．

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{V}^\beta \boldsymbol{R} \boldsymbol{U}^\gamma \tag{2.14}$$

回転 $\boldsymbol{R}$ を弾性部分と粘性部分に分け，

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{R}^\beta \boldsymbol{R}^\gamma, \tag{2.15}$$

極分解定理 [30, 31] に従うと，次式の関係を得る．

$$\boldsymbol{F}^\beta = \boldsymbol{V}^\beta \boldsymbol{R}^\beta = \boldsymbol{R}^\beta \boldsymbol{U}^\beta \tag{2.16}$$

$$\boldsymbol{F}^\gamma = \boldsymbol{R}^\gamma \boldsymbol{U}^\gamma = \boldsymbol{V}^\gamma \boldsymbol{R}^\gamma \tag{2.17}$$

実際，回転は弾性か粘性かは特定することはできない．しかしながら，ここでは

$$\boldsymbol{R}^\beta = \boldsymbol{I}, \qquad \boldsymbol{R} = \boldsymbol{R}^\gamma \tag{2.18}$$

とすることによって，次式の関係を得る．

$$\boldsymbol{F}^\gamma = \boldsymbol{V}^\gamma \boldsymbol{R} = \boldsymbol{R} \boldsymbol{U}^\gamma \tag{2.19}$$

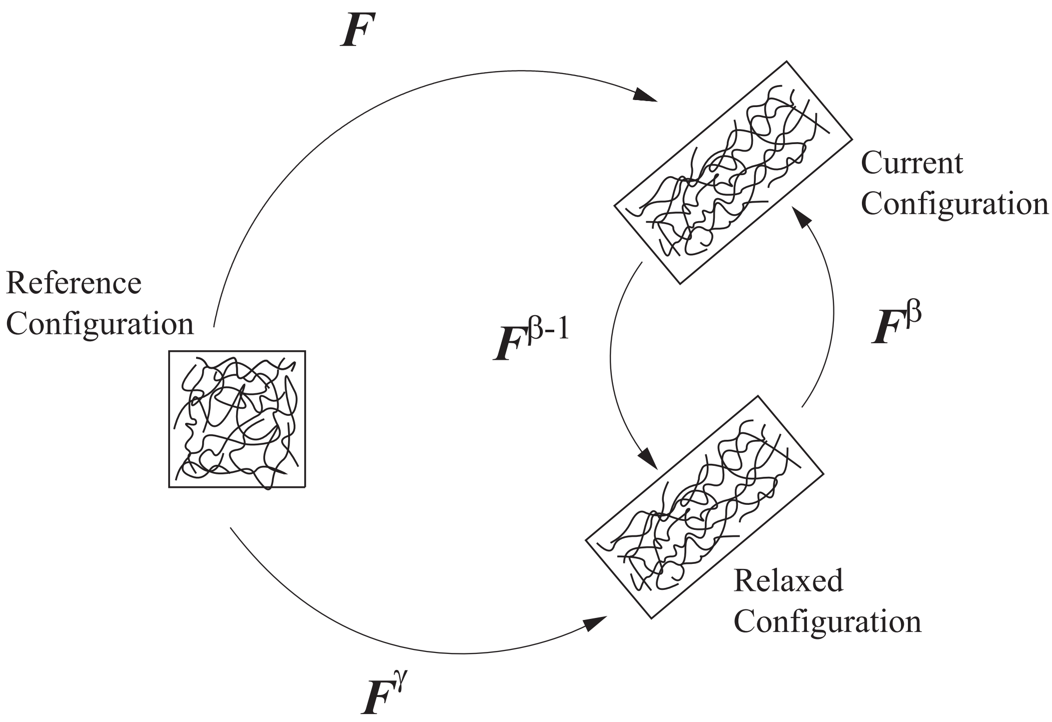

Fig.2.4 Concept of viscoelasitc decomposition of deformation gradient.

つぎに，速度勾配 $\boldsymbol{L}$ を考える．

$$\boldsymbol{L} = \frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial \boldsymbol{x}} = \boldsymbol{d} + \boldsymbol{w} = \dot{\boldsymbol{F}}\boldsymbol{F}^{-1} = \dot{\boldsymbol{F}}^{\beta}\boldsymbol{F}^{\beta-1} + \boldsymbol{F}^{\beta}\dot{\boldsymbol{F}}^{\gamma}\boldsymbol{F}^{\gamma-1}\boldsymbol{F}^{\beta-1} \tag{2.20}$$

ここで，$\boldsymbol{v}$ は変位速度，$\boldsymbol{d}$ は変形速度テンソルで $\boldsymbol{L}$ の対称部分，$\boldsymbol{w}$ はスピンテンソルで $\boldsymbol{L}$ の反対称部分である．また，$\boldsymbol{d}$ と $\boldsymbol{w}$ をそれぞれ弾性成分と粘性成分の和であるとすると，次の表現が得られる．

$$\boldsymbol{d} = \boldsymbol{d}^{\beta} + \boldsymbol{d}^{\gamma}, \qquad \boldsymbol{w} = \boldsymbol{w}^{\beta} + \boldsymbol{w}^{\gamma} \tag{2.21}$$

$$\boldsymbol{d}^{\beta} + \boldsymbol{w}^{\beta} = \dot{\boldsymbol{F}}^{\beta}\boldsymbol{F}^{\beta-1}, \qquad \boldsymbol{d}^{\gamma} + \boldsymbol{w}^{\gamma} = \boldsymbol{F}^{\beta}\dot{\boldsymbol{F}}^{\gamma}\boldsymbol{F}^{\gamma-1}\boldsymbol{F}^{\beta-1} \tag{2.22}$$

応力解放配置の速度勾配 $\boldsymbol{L}^{p}$ は，次式で与えられる．

$$\boldsymbol{L}^{\gamma} = \dot{\boldsymbol{F}}^{\gamma}\boldsymbol{F}^{\gamma-1} = \tilde{\boldsymbol{d}}^{\gamma} + \tilde{\boldsymbol{w}}^{\gamma} \tag{2.23}$$

式 (2.1) より，要素 β の応力 σ_{β} とストレッチ λ_{β} のは，次の関係で与えられる．

$$\sigma_{\beta} = C_{\beta}^{R}\sqrt{N_{\beta}}\lambda_{\beta}\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_{\beta}}{\sqrt{N_{\beta}}}\right) \tag{2.24}$$

ただし，

$$\boldsymbol{\sigma}_\beta = \boldsymbol{\sigma}_\gamma \tag{2.25}$$

$\boldsymbol{\sigma}_\gamma$ は要素 γ にかかる応力である．式 (2.4) より，弾性ストレッチ λ_β は分子鎖一本のストレッチ λ_c を用いて，次のように表される．

$$\lambda_\beta = \frac{\lambda_c}{\lambda_\gamma} \tag{2.26}$$

粘性ストレッチ λ_γ は次のように表現される．

$$\lambda_\gamma = \int_0^t \dot{\lambda}_\gamma dt \tag{2.27}$$

$$\dot{\lambda}_\gamma \mid_{t=t+\Delta t} \; = \lambda_\gamma \mid_{t=t} \cdot |\tilde{\boldsymbol{d}}^\gamma| \tag{2.28}$$

粘性変形速度 $\tilde{\boldsymbol{d}}^\gamma$ は負荷あるいは除荷配置のどちらの場合においても一般的に次のように表現されるべきであると考える [29, 32]

$$\tilde{\boldsymbol{d}}^\gamma = \dot{\gamma}^\gamma \boldsymbol{N} \tag{2.29}$$

ここで，$\dot{\gamma}^\gamma$ は粘性せん断ひずみ速度，$\boldsymbol{N}$ は方向を示すテンソルである．粘性流れの駆動応力 (driving stress) $\boldsymbol{\sigma}_\gamma^*$ は Cauchy の応力 $\boldsymbol{\sigma}_\gamma$ を用いて次のように表される．

$$\boldsymbol{\sigma}_\gamma^* = \boldsymbol{\sigma}_\gamma \tag{2.30}$$

連合流れ則によって粘性変形速度が偏差駆動応力方向に発生すると仮定すると $\boldsymbol{N}$ は次式のようになる．

$$\boldsymbol{N} = \frac{\boldsymbol{\sigma}_\gamma^{*\prime}}{\sqrt{2}\,\tau^*} \tag{2.31}$$

ここで，$(\ )'$ は偏差成分を表し，τ^* は $\boldsymbol{N}$ を単位の値として定義するために導入した量で，次のように表すことができる．

$$\tau^* = \left[\frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_\gamma^{*\prime} \cdot \boldsymbol{\sigma}_\gamma^{*\prime} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.32}$$

Doi·Edwards[14] は，高分子鎖で起こる特異な粘弾性現象を説明するために，de Gennes[33] によって提案された管模型 (tube model) を分子鎖に適用した reptation(爬行) 理論を示した．図 2.5 に示す管模型では，周囲の分子鎖との摩擦を，分子鎖の主鎖と直交方向の運動の制限と捉え，分子鎖の主鎖方向への運動は自由であるがその垂直方向への運動は周囲の分子鎖にあまり影響を与えない程度の距離 a，長さ L の管内で拘束されて

いると仮定している．外力を加えると管は変形し，管の直径方向，軸方向ともにまず a の距離内にあるセグメントの配向分布の緩和が短時間のうちに起こる．一方，軸方向には reptation 運動により分子鎖は最初のゆがんだ形状の管から徐々に抜け出し，完全に抜け出したとき，すなわち分子鎖が管に沿って長さ L だけ移動したとき応力は完全に緩和する．このような周囲の分子鎖との摩擦によって，実際の分子鎖網目構造では図 2.6 に示すような緩和現象が生じていると考えられる．

Bergström·Boyce は reptation 理論を基に，与えられた有効せん断応力 τ^* に対する粘性せん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}^\gamma$ を次のように導出した [3]．分子鎖の変位を $\hat{u} = a_1\sqrt{\phi(t)}$ とする時，緩和時間 t と分子鎖長 $l(t)$ の関係は

$$l(t) = l_0 + a_1\sqrt{\phi(t)} \tag{2.33}$$

と表される．ここで l_0 は初期分子鎖長，$\phi(t)$ は reptation 理論による緩和時間である．粘性ストレッチ λ_γ は次式のように表される．

$$\lambda_\gamma(t) = \frac{l(t)}{l_0} = 1 + a_2 t^{a_3} \tag{2.34}$$

ここで $a_2 > 0$，$0.5 < a_3 < 1.0$ である．時間微分を取ると，次のようになる．

$$\dot{\lambda}_\gamma = a_2 a_3 t^{a_3-1} \tag{2.35}$$

式 (2.34)，(2.35) よりクリープ速度は次式のように表される．

$$\dot{\lambda}_\gamma = a_4(\lambda_\gamma - 1)^{a_5} \tag{2.36}$$

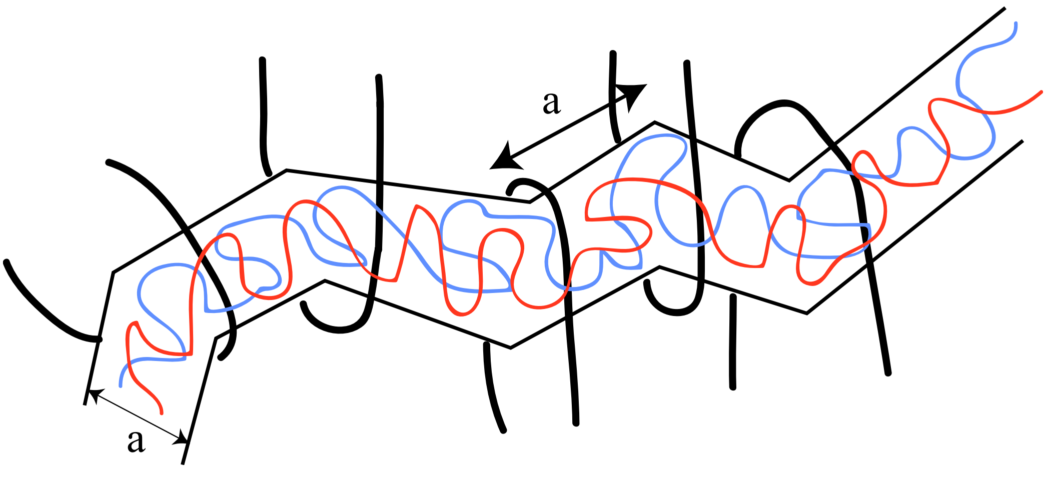

Fig.2.5 Tube model.

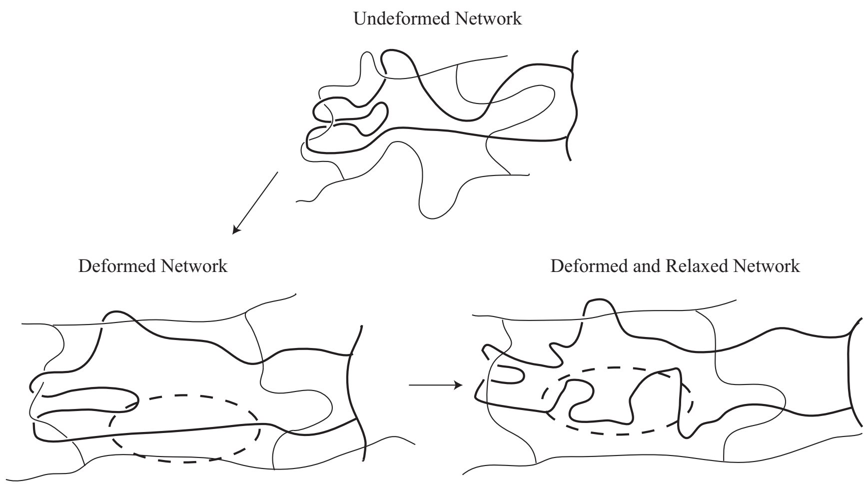

Fig.2.6 Relaxation behavior of polymer chain.

ここで，$a_4 > 0$，$a_5 \cong -1$ である．しかし，クリープ速度は駆動応力に依存するとされるので，粘性せん断ひずみ速度を以下のように表した．

$$\dot{\gamma}^{\gamma} = \hat{C}_1[\lambda_\gamma - 1]^{C_2}\tau^{*m} \tag{2.37}$$

ここで，$\hat{C}_1, C_2, m$ は材料定数であり，一般にひずみ速度に依存する．

2.1.3 非アフィン分子鎖網目モデル

ゴムは高分子鎖がランダムに結合した網目構造を有し，網目の接合点として振る舞うからみ点は分子間の共有結合による化学架橋点と，それに比べ結合力の弱い分子間力によって結合している物理架橋点に分類できる．図 2.7 にゴムの網目構造の変形を概念図で示す．変形過程において分子鎖が滑り出すと，図 2.7 の点線で示す結合力の弱い物理架橋点が消滅し，からみ点数が変化することが実験的に示唆されており [(34),(35)]，対応した非アフィン分子鎖網目モデルが提案されている [(12),(13)]．網目構造の変形でからみ点数が減少することによって，1 分子鎖あたりの平均セグメント数 N は増加する．その結果，単位体積中の分子鎖数 n は減少し，伸長可能性の向上と剛性の低下をもたらす．

網目構造の変形でからみ点数が減少することによって，1 分子鎖あたりの平均セグメント数 N は増加する．その結果，単位体積中の分子鎖数 n は減少し，伸長可能性の向上と剛性の低下をもたらす．本研究では，N が λ_c に依存すると仮定して，

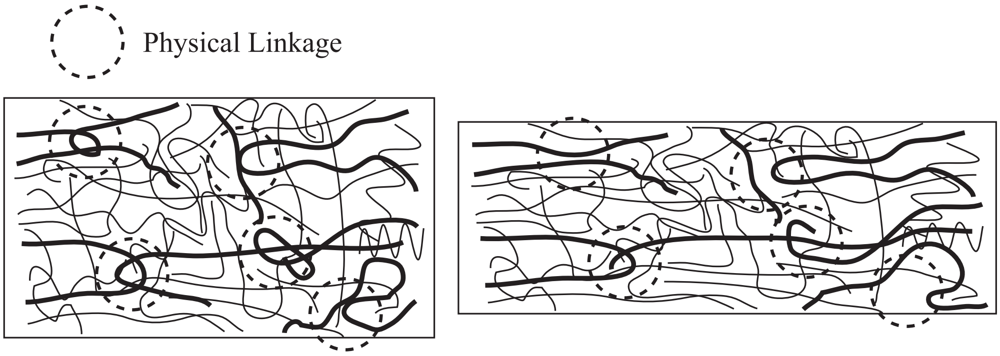

Fig.2.7 Concept of deformation of molecular chain accompanies decrease in physical linkage.

$$N(\lambda_c) = N_0 + f(\lambda_c), \qquad Nn = N_a = \text{constant}. \tag{2.38}$$

とする．ここで，N_a は総セグメント数，N_0 は初期セグメント数，$f(\lambda_c)$ は λ_c の 2 次多項式で表すことにする．次にその $f(\lambda_c, \mu)$ の具体的な関数の決定方法について説明する．まず第一回目のサイクルでは，負荷時のからみ点数が変化し，除荷時はそれが変化しないとして，式 (2.10) を用いたシミュレーション結果と実験結果の差が小さくなるように，λ_c 関数の係数を同定する．一旦除荷した後，再負荷時においては，からみ点数の変化は不可逆なものとし，本シミュレーションでは再負荷時において前回のサイクルで到達した最大ストレッチより小さい変形領域では平均セグメント数 N は変化しないものとした．すなわち 1 回目のサイクルの除荷と 2 回目のサイクルの再負荷の N の値は同一とした．さらに変形が進み，前回のサイクルで経験した最大ストレッチを超えると，再び式 (2.38) により N が変化するものとする．

2.2 均質化法による微視組織のモデル化

2.2.1 漸近展開理論に基づく均質化手法

本節では，2 変数漸近展開理論に基づく均質化法の基本的な考え方を簡単に述べたのち，ゴム材の構成式を更新ラグランジュ法に基づく均質化法 [15, 16] に導入することにより，微視的関係式及び巨視的平衡式を導出する．

図 2.8 に示すような全体構造 X の任意点の近傍において，局所的に周期性をもつ微視構造 Y が存在する材料を仮定し，構造物全体を表現する座標系 $x_i\,(i=1,2,3)$ と $y_i = x_i/\eta$ の関係を満足する微視構造を表現する座標系 y_i の 2 変数を導入する．ここで，η は微視的周期構造内の基本単位領域のスケールを表す．現変形状態における物体の体積を Ω，表面積を S，外部表面の一部 S_t 上に作用する表面力を P とし，残りの外部表面 S_u に一定の変位速度を与える．このとき，更新ラグランジュ法を用いると，仮想仕事原理式は下記のように表せる [36].

$$\int_V \left(\dot{S}_{ji} + \sigma_{mj} v_{i,m}\right) \delta v_{i,j} dV = \int_{S_t} \dot{P}_i \delta v_i dS \tag{2.39}$$

ただし，$\dot{S}_{ij}$ は Kirchhoff の応力速度を表す．一方，式 (2.11) の構成式は下記の関係式 [36]

$$\begin{aligned} \dot{S}_{ij} &= \overset{\nabla}{S}_{ij} - F_{ijkl}\dot{\varepsilon}_{kl}, \\ F_{ijkl} &= \frac{1}{2}\left(\sigma_{lj}\delta_{ki} + \sigma_{kj}\delta_{li} + \sigma_{li}\delta_{kj} + \sigma_{ki}\delta_{lj}\right) \end{aligned} \tag{2.40}$$

を用いることによって，次のような形に統一的に示すことができる．

$$\dot{S}_{ij} = L_{ijkl}\dot{\varepsilon}_{kl} \tag{2.41}$$

一方，微視領域内の任意点の変位速度 $\boldsymbol{v}$ はスケールパラメータ η により，次のように漸近展開できる．

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}) = \boldsymbol{v}^0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}) + \eta\boldsymbol{v}^1(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y}) + \eta^2\boldsymbol{v}^2(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y})\cdots \tag{2.42}$$

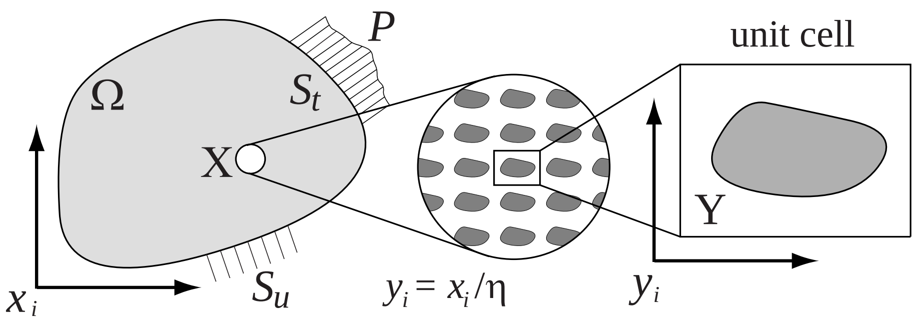

Fig.2.8 The relation between overall structure and microscopic structure.

式 (2.42) をひずみ速度と変位速度の関係式

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) \tag{2.43}$$

に代入し，次式が得られる．

$$\begin{aligned}
\dot{\varepsilon}_{ij} &= \frac{1}{\eta}\dot{e}^0_{ij}(\boldsymbol{v}) + \dot{E}^0_{ij}(\boldsymbol{v})\,\dot{e}^1_{ij}(\boldsymbol{v}) + \eta\left[\dot{E}^1_{ij}(\boldsymbol{v}) + \dot{e}^2_{ij}(\boldsymbol{v})\right]\cdots, \\
\dot{e}^k_{ij}(\boldsymbol{v}) &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v^k_i}{\partial y_j} + \frac{\partial v^k_j}{\partial y_i}\right), \quad \dot{E}^k_{ij}(\boldsymbol{v}) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v^k_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v^k_j}{\partial x_i}\right)
\end{aligned} \tag{2.44}$$

次に，式 (2.41)，(2.42)，(2.44) を式 (2.39) に代入し，η について同じ次数の項を整理すると，以下の式が得られる．

$$\frac{1}{\eta^2}\int_\Omega \left(L_{ijkl}\dot{e}^0_{ij}(\boldsymbol{v})\frac{\partial \delta v_i}{\partial y_j} + \sigma_{mj}\frac{\partial v^0_i}{\partial y_m}\frac{\partial \delta v_i}{\partial y_j}\right)dV = 0 \tag{2.45}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\eta}\int_\Omega \left\{L_{ijkl}\left[\left(\dot{E}^0_{kl}(\boldsymbol{v}) + \dot{e}^1_{kl}(\boldsymbol{v})\right)\frac{\partial \delta v_i}{\partial y_j} + \dot{e}^0_{kl}(\boldsymbol{v})\frac{\partial \delta v_i}{\partial x_j}\right]\right. \\
&\left. +\sigma_{mj}\left[\left(\frac{\partial v^0_i}{\partial x_m} + \frac{\partial v^1_i}{\partial y_m}\right)\frac{\partial \delta v_i}{\partial y_j} + \frac{\partial v^0_i}{\partial y_m}\frac{\partial \delta v_i}{\partial x_j}\right]\right\}dV = 0
\end{aligned} \tag{2.46}$$

$$\begin{aligned}
&\int_\Omega \left\{L_{ijkl}\left[\left(\dot{E}^0_{kl}(\boldsymbol{v}) + \dot{e}^1_{kl}(\boldsymbol{v})\right)\frac{\partial \delta v_i}{\partial x_j} + \left(\dot{E}^1_{kl}(\boldsymbol{v}) + \dot{e}^2_{kl}(\boldsymbol{v})\right)\frac{\partial \delta v_i}{\partial y_j}\right]\right. \\
&\left. +\sigma_{mj}\left[\left(\frac{\partial v^0_i}{\partial x_m} + \frac{\partial v^1_i}{\partial y_m}\right)\frac{\partial \delta v_i}{\partial x_j} + \left(\frac{\partial v^1_i}{\partial x_m} + \frac{\partial v^2_i}{\partial y_m}\right)\frac{\partial \delta v_i}{\partial y_j}\right]\right\}dV = \int_{S_t}\dot{P}_i\delta v_i dS
\end{aligned} \tag{2.47}$$

一方，Y-periodic 条件を満たす関数 $\Psi(\boldsymbol{y})$ に対して，

$$\lim_{\eta\to 0^+}\int_\Omega \Psi\left(\frac{\boldsymbol{x}}{\eta}\right)d\Omega \to \frac{1}{|Y|}\int_\Omega\int_Y \Psi(\boldsymbol{y})\,dY d\Omega, \tag{2.48}$$

$$\lim_{\eta\to 0^+}\eta\int_S \Psi\left(\frac{\boldsymbol{x}}{\eta}\right)dS \to \frac{1}{|Y|}\int_\Omega\int_S \Psi(\boldsymbol{y})\,dS d\Omega \tag{2.49}$$

が成立する [37]．ここで，$|Y|$ は微視領域の体積である．式 (2.48) を用い，式 (2.45) から次式が得られる．

$$\frac{1}{|Y|}\int_\Omega\left\{\int_Y\left[-\frac{\partial}{\partial y_j}\left(L_{ijkl}\frac{\partial v_k^0}{\partial y_l}+\sigma_{mj}\frac{\partial v_i^0}{\partial y_m}\right)\right]\delta v_i dY\right.$$
$$\left.+\int_S\left(L_{ijkl}\frac{\partial v_k^0}{\partial y_l}+\sigma_{mj}\frac{\partial v_i^0}{\partial y_m}\right)n_j\delta v_i dS\right\}d\Omega=0 \tag{2.50}$$

δv_i が任意であるため，式 (2.50) から次式が得られる．

$$-\frac{\partial}{\partial y_j}\left(L_{ijkl}\frac{\partial v_k^0}{\partial y_l}+\sigma_{mj}\frac{\partial v_i^0}{\partial y_m}\right)=0 \tag{2.51}$$

$$\left(L_{ijkl}\frac{\partial v_k^0}{\partial y_l}+\sigma_{mj}\frac{\partial v_i^0}{\partial y_m}\right)n_j=0 \tag{2.52}$$

Guedes ら [37] の命題 1 に基づき，式 (2.51)，(2.52) から，次式を得る．

$$\boldsymbol{v}^0=\boldsymbol{v}^0(\boldsymbol{x}) \tag{2.53}$$

式 (2.53) より，変位速度の漸近展開式 (2.42) の第一項 $\boldsymbol{v}^0$ は巨視的な座標系 $\boldsymbol{x}$ にのみ依存することが分かる．次に，式 (2.46) に対し，式 (2.48)，(2.49) を用いると，次式を得る．

$$\int_Y(L_{ijkl}+\sigma_{lj}\delta_{ik})\frac{\partial v_k^1}{\partial y_l}\frac{\partial\delta v_i}{\partial y_j}dY=-\int_Y(L_{ijkl}+\sigma_{lj}\delta_{ik})\frac{\partial v_k^0}{\partial x_l}\frac{\partial\delta v_i}{\partial y_j}dY \tag{2.54}$$

式 (2.54) は $\boldsymbol{v}^0$ に対して線形であるので，$\boldsymbol{v}^1$ と $\dot{\boldsymbol{E}}^0$ は次式に示す関係が存在する [37]．

$$\boldsymbol{v}^1=\boldsymbol{\chi}\dot{\boldsymbol{E}}^0(\boldsymbol{v}) \tag{2.55}$$

ただし，$\boldsymbol{\chi}$ は特性変位関数と呼ばれる Y-periodic を満足する関数で，それぞれは下記の式の解である．

$$\int_y\left[L_{ijpm}\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\chi_p^{kl}}{\partial y_m}+\frac{\partial\chi_m^{kl}}{\partial y_p}\right)+\sigma_{mj}\delta_{pi}\frac{\partial\chi_p^{kl}}{\partial y_m}\right]\frac{\partial\delta v_i}{\partial y_j}dY=\int_Y(L_{ijkl}+\sigma_{lj}\delta_{ki})\frac{\partial\delta v_i}{\partial y_j}dY \tag{2.56}$$

さらに，式 (2.48) において，可容変位速度 $\delta\boldsymbol{v}$ は任意に選ぶことができるので，$\delta\boldsymbol{v}=\delta\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ とし，式 (2.55) を用いることにより，次式が得られる．

$$
\begin{aligned}
&\int_{\Omega}\left[L^H_{ijkl}\dot{E}^0_{kl}(\boldsymbol{v})+\tau^H_{ijkl}\frac{\partial v^0_k}{\partial x_l}\right]\frac{\partial \delta v_i}{\partial x_j}d\Omega=\int_{S_t}\dot{P}_i\delta v_i dS,\\
&L^H_{ijkl}=\frac{1}{|Y|}\int_Y\left[L_{ijkl}-L_{ijpq}\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \chi^{kl}_p}{\partial y_q}+\frac{\partial \chi^{kl}_q}{\partial y_p}\right)\right]dY,\\
&\tau^H_{ijkl}=\frac{1}{|Y|}\int_Y\left(\sigma_{lj}\delta_{ki}-\sigma_{mj}\frac{\partial \chi^{kl}_i}{\partial y_m}\right)dY
\end{aligned}
\tag{2.57}
$$

以上から，微視構造について解くべき特性変位関数 $\boldsymbol{\chi}$ は，微視構造の形態と材料定数のみに依存し，全体構造のひずみ，応力などから独立して求解されることが分かる．一方，全体構造について解くべき巨視的平衡方程式 (2.57) は均質化された巨視的特性量などが特性変位関数より求められるため，微視構造と独立して求解することが可能となる．

2.2.2 有限要素均質化方程式

本節では，漸近展開均質化法の適用により得られた微視的関係式 (2.56) 及び巨視的平衡式 (2.57) を有限要素法により近似表示する．

まず，前節にて導出した微視的関係式 (2.56) のマトリックス表記を以下に示す．

$$
\int_Y\left(\delta\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^T\boldsymbol{L}\boldsymbol{\chi}_{,y}+\delta\boldsymbol{q}^T\boldsymbol{Q}\boldsymbol{\chi}_{,y(q)}\right)dY=\int_Y\left(\delta\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^T\boldsymbol{L}+\delta\boldsymbol{q}^T\boldsymbol{Q}\boldsymbol{R}\right)dY \tag{2.58}
$$

ここで $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{D}'-\boldsymbol{F}$ である．各マトリックスは次のように表せる．

$$
\boldsymbol{\varepsilon}=\begin{pmatrix}\varepsilon_{11} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{33} & 2\varepsilon_{12} & 2\varepsilon_{23} & 2\varepsilon_{31}\end{pmatrix}^T,\quad \boldsymbol{\chi}_{,y}=\begin{pmatrix}\boldsymbol{\chi}^{11}_{,y} & \boldsymbol{\chi}^{22}_{,y} & \boldsymbol{\chi}^{33}_{,y} & \boldsymbol{\chi}^{12}_{,y} & \boldsymbol{\chi}^{23}_{,y} & \boldsymbol{\chi}^{31}_{,y}\end{pmatrix},
$$

$$
\boldsymbol{\chi}^{ij}_{,y}=\begin{pmatrix}\chi^{ij}_{(11)} & \chi^{ij}_{(22)} & \chi^{ij}_{(33)} & \chi^{ij}_{(12)} & \chi^{ij}_{(23)} & \chi^{ij}_{(31)}\end{pmatrix}^T,\quad \chi^{kl}_{(ij)}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \chi^{kl}_i}{\partial y_j}+\frac{\partial \chi^{kl}_j}{\partial y_i}\right),
$$

$$
\boldsymbol{q}=\begin{pmatrix}v_{1,1} & v_{2,2} & v_{3,3} & v_{1,2} & v_{1,3} & v_{2,1} & v_{2,3} & v_{3,1} & v_{3,2}\end{pmatrix}^T,
$$

$$
\boldsymbol{Q} = \left[\begin{array}{ccccccccc}
\sigma_{xx} & 0 & 0 & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & \sigma_{yy} & 0 & 0 & 0 & \sigma_{yx} & \sigma_{yz} & 0 & 0 \\
 & & \sigma_{zz} & 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_{zx} & \sigma_{zy} \\
 & & & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & \sigma_{zz} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & \sigma_{xx} & \sigma_{xz} & 0 & 0 \\
 & & sym. & & & & \sigma_{zz} & 0 & 0 \\
 & & & & & & & \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\
 & & & & & & & & \sigma_{yy}
\end{array} \right],
$$

$$
\boldsymbol{R} = \left[\begin{array}{ccccccccc}
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 1/2 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 1/2 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 & 0 & 1/2 & 0
\end{array} \right]^T,
$$

$$
\boldsymbol{\chi}_{,y(q)} = \left(\begin{array}{cccccc} \boldsymbol{\chi}^{11}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{22}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{33}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{12}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{23}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{31}_{,y(q)} \end{array} \right),
$$

$$
\boldsymbol{\chi}^{ij}_{,y(q)} = \left(\begin{array}{ccccccccc} \chi^{ij}_{(11)} & \chi^{ij}_{(22)} & \chi^{ij}_{(33)} & \chi^{ij}_{(12)} & \chi^{ij}_{(13)} & \chi^{ij}_{(21)} & \chi^{ij}_{(23)} & \chi^{ij}_{(31)} & \chi^{ij}_{(32)} \end{array} \right)^T,
$$

$$
\boldsymbol{v} = \left(\begin{array}{ccc} v_1 & v_2 & v_3 \end{array} \right)^T,
$$

$$
\boldsymbol{F} = \left[\begin{array}{cccccc}
2\sigma_{xx} & 0 & 0 & \sigma_{xy} & 0 & \sigma_{xz} \\
 & 2\sigma_{yy} & 0 & \sigma_{xy} & \sigma_{zy} & 0 \\
 & & 2\sigma_{zz} & 0 & \sigma_{zy} & \sigma_{zx} \\
 & & & (\sigma_{xx}+\sigma_{yy})/2 & \sigma_{zx}/2 & \sigma_{zy}/2 \\
 & sym. & & & (\sigma_{zz}+\sigma_{yy})/2 & \sigma_{xy}/2 \\
 & & & & & (\sigma_{xx}+\sigma_{zz})/2
\end{array} \right].
$$

さらに，要素内の任意の点における変位速度 $\boldsymbol{v}$ 及び特性変位関数 $\boldsymbol{\chi}$ をそれぞれ，要素の節点の変位速度 $\boldsymbol{d}$ 及び特性変位 $\boldsymbol{\chi}_{(d)}$ と形状関数 $\boldsymbol{\Psi}$ との線形結合によって，次のように表示する．形状関数 $\boldsymbol{\Psi}$ の具体形について，[付録 B] を参照されたい．

$$
\boldsymbol{v} = \boldsymbol{\Psi}\dot{\boldsymbol{d}},\ \dot{\boldsymbol{d}} = \left(\begin{array}{cccc} \dot{\boldsymbol{d}}_1^T & \dot{\boldsymbol{d}}_2^T & \cdots & \dot{\boldsymbol{d}}_N^T \end{array} \right)^T,\ \dot{\boldsymbol{d}}_N^T = \left(\begin{array}{ccc} \dot{d}_{N_1} & \dot{d}_{N_2} & \dot{d}_{N_3} \end{array} \right),
$$

$$\boldsymbol{\chi} = \boldsymbol{\Psi}\boldsymbol{\chi}_{(d)},\ \boldsymbol{\chi} = \left(\begin{array}{cccccc} \boldsymbol{\chi}^{11} & \boldsymbol{\chi}^{22} & \boldsymbol{\chi}^{33} & \boldsymbol{\chi}^{12} & \boldsymbol{\chi}^{23} & \boldsymbol{\chi}^{31} \end{array} \right),\ \boldsymbol{\chi}^{ij} = \left(\begin{array}{ccc} \chi^{ij}_1 & \chi^{ij}_2 & \chi^{ij}_3 \end{array} \right),$$

$$\boldsymbol{\chi}_{(d)} = \left(\begin{array}{cccccc} \boldsymbol{\chi}^{11}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{22}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{33}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{12}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{23}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{31}_{(d)} \end{array} \right),\ \boldsymbol{\chi}^{ij}_{(d)} = \left(\begin{array}{cccc} \boldsymbol{\chi}^{ij\ T}_{(d)1} & \boldsymbol{\chi}^{ij\ T}_{(d)2} & \cdots & \boldsymbol{\chi}^{ij\ T}_{(d)N} \end{array} \right)^T,$$

$$\boldsymbol{\chi}^{ij\ T}_{(d)N} = \left(\begin{array}{ccc} \chi^{ij}_{(d)N_1} & \chi^{ij}_{(d)N_2} & \chi^{ij}_{(d)N_3} \end{array} \right).$$

ここで，$\dot{\boldsymbol{d}}^T_N$，$\boldsymbol{\chi}^{ij\ T}_{(d)N}$ はそれぞれ，要素内 N 番節点の変位速度成分，特性変位成分である．また，要素内のひずみ速度 $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$，変位速度勾配 $\boldsymbol{q}$，特性変位の偏微分 $\boldsymbol{\chi}_{,y}$ は節点変位速度 $\dot{\boldsymbol{d}}$ 及び特性変位 $\boldsymbol{\chi}$ を用いてそれぞれ次のように表すことができる．

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \boldsymbol{B}\dot{\boldsymbol{d}},\ \boldsymbol{q} = \boldsymbol{E}\dot{\boldsymbol{d}},\ \boldsymbol{\chi}_{,y} = \boldsymbol{B}\boldsymbol{\chi}_{(d)},\ \boldsymbol{\chi}_{,y(q)} = \boldsymbol{E}\boldsymbol{\chi}_{(d)} \tag{2.59}$$

ここで，$\boldsymbol{B}$，$\boldsymbol{E}$ は形状関数 $\boldsymbol{\Psi}$ を用いて表されるマトリックスであるが，その具体形については [付録 B] を参照されたい．式 (2.59) を式 (2.58) に代入することにより，微視構造における一つの要素に対する微視的方程式が得られ，次のようになる．

$$\delta\dot{\boldsymbol{d}}^T \left[\int_Y \left(\boldsymbol{B}^T\boldsymbol{L}\boldsymbol{B}\boldsymbol{\chi}_{(d)} + \boldsymbol{E}^T\boldsymbol{Q}\boldsymbol{E}\boldsymbol{\chi}_{(d)} \right) dY - \int_Y \left(\boldsymbol{B}^T\boldsymbol{L} + \boldsymbol{E}^T\boldsymbol{Q}\boldsymbol{R} \right) dY \right] = 0 \tag{2.60}$$

このとき，任意の $\delta\dot{\boldsymbol{d}}$ に対し式 (2.60) が成立するためには，次式が常に成立しなければならない．

$$\left[\int_Y \left(\boldsymbol{B}^T\boldsymbol{L}\boldsymbol{B} + \boldsymbol{E}^T\boldsymbol{Q}\boldsymbol{E} \right) dY \right] \boldsymbol{\chi}_{(d)} = \int_Y \left(\boldsymbol{B}^T\boldsymbol{L} + \boldsymbol{E}^T\boldsymbol{Q}\boldsymbol{R} \right) dY \tag{2.61}$$

つづいて，巨視的平衡式に移る．次式に巨視的平衡式 (2.57) のマトリックス表示式を示す．

$$\begin{aligned} &\int_\Omega \left(\delta\boldsymbol{\varepsilon}^T\boldsymbol{L}^H\boldsymbol{\varepsilon} + \delta\boldsymbol{q}^T\boldsymbol{\tau}^H\boldsymbol{q} \right) dV = \int_{S_t} \delta\boldsymbol{v}^T\dot{\boldsymbol{P}}dS, \\ &\boldsymbol{L}^H = \frac{1}{|Y|}\int_Y \left(\boldsymbol{L} - \boldsymbol{L}\boldsymbol{\chi}_{,y} \right) dV, \\ &\boldsymbol{\tau}^H = \frac{1}{|Y|}\int_Y \left(\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{Q}\boldsymbol{\chi}_{,y(g)} \right) dV \end{aligned} \tag{2.62}$$

ここで，$\dot{\boldsymbol{P}}$，$\boldsymbol{\chi}_{,y(g)}$ の具体形を以下に示す．

$$\dot{\boldsymbol{P}} = \begin{pmatrix} \dot{P}_1 & \dot{P}_2 & \dot{P}_3 \end{pmatrix}^T,$$

$$\boldsymbol{\chi}_{,y(g)} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\chi}^{11}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{22}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{33}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{12}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{13}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{21}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{23}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{31}_{,y(q)} & \boldsymbol{\chi}^{32}_{,y(q)} \end{pmatrix}$$

また，$\boldsymbol{\chi}_{,y(g)}$ は節点の特性変位 $\boldsymbol{\chi}_{(d)g}$ を用いて，次式で表せる．

$$\boldsymbol{\chi}_{,y(g)} = \boldsymbol{E}\boldsymbol{\chi}_{(d)g},\ \boldsymbol{\chi}_{(d)g} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\chi}^{11}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{22}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{33}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{12}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{13}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{21}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{23}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{31}_{(d)} & \boldsymbol{\chi}^{32}_{(d)} \end{pmatrix}$$

次に，巨視的平衡式 (2.62) に式 (2.59) を代入することにより，全体構造における一つの要素に対する巨視的平衡式が得られ，次のようになる．

$$\begin{aligned}
&\delta\dot{\boldsymbol{d}}^T \left[\int_Y \left(\boldsymbol{B}^T\boldsymbol{L}^H\boldsymbol{B} + \boldsymbol{E}^T\boldsymbol{\tau}^H\boldsymbol{E}\right) dV\dot{\boldsymbol{d}} - \int_{S_t} \boldsymbol{\Psi}^T\dot{\boldsymbol{P}} dS\right] = 0,\\
&\boldsymbol{L}^H = \frac{1}{|Y|}\int_Y \left(\boldsymbol{L} - \boldsymbol{L}\boldsymbol{B}\boldsymbol{\chi}_{(d)}\right) dV,\\
&\boldsymbol{\tau}^H = \frac{1}{|Y|}\int_Y \left(\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{Q}\boldsymbol{E}\boldsymbol{\chi}_{(d)g}\right) dV
\end{aligned} \tag{2.63}$$

このとき，式 (2.63) が任意の $\delta\boldsymbol{d}$ に対して成立するには，次式が常に成立する必要がある．

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{K}\dot{\boldsymbol{d}} = \boldsymbol{f}_t,\\
&\boldsymbol{K} = \int_\Omega \left(\boldsymbol{B}^T\boldsymbol{L}^H\boldsymbol{B} + \boldsymbol{E}^T\boldsymbol{\tau}^H\boldsymbol{E}\right) dV,\\
&\boldsymbol{f}_t = \int_{S_t} \boldsymbol{\Psi}^T\dot{\boldsymbol{P}} dS
\end{aligned} \tag{2.64}$$

この式は要素の剛性方程式を表している．これを各要素について求め，全ての節点について重ね合わせると全体の構造剛性方程式を得ることができる．得られた構造剛性方程式に境界条件を導入し，未知節点変位速度と未知節点力速度を決定する．それらからひずみ速度や応力速度などの各量が求められる．

第3章

シリカ充填ゴムの粘弾性変形挙動

本章では，まず2章で示した構成式と，均質化法を用いた有限要素モデルによりネットワーク構造を有するシリカ充填ゴムのモデル化を行う．次いで，シリカ粒子が分散した形態を有する場合と，粒子同士が近接し凝集した構造を有する場合について解析を行い，シリカ粒子分布形態が変形挙動に与える影響について検討する．さらに，実際のシリカ充填ゴムの変形挙動を再現するために，実験的事実に基づく種々のモデルについて解析を行い，比較することで最適なシリカ充填ゴムの解析モデルについて検討を行う．そして，シリカ粒子間でネットワーク構造を形成せず界面のみ存在するとしたモデルについて解析を行い，実験結果と解析結果を比較することによりネットワーク構造がシリカ充填ゴムの力学的特性に及ぼす影響を明らかにする．

3.1　シリカ粒子の分布形態がシリカ充填ゴムの変形挙動に与える影響

3.1.1　ネットワーク構造を有するシリカ充填ゴムの変形挙動

ここでは，繰り返し負荷を受けるシリカ充填ゴムの実験結果にみられる除荷時の応力軟化挙動や再負荷時の応力回復挙動の再現を通して，シリカ充填ゴムの適切なモデルを構築する．本研究では，カップリング剤添加により発生したネットワーク構造を有するシリカ充填ゴムの基本的な力学的特性を検討する．そのため，平面ひずみ状態で，円柱状シリカ粒子が周期性を持って分布し，界面ゲル相及びネットワーク相（以降短縮してゲル相とする）が粒子間でネットワーク構造を形成するとした解析モデルを構築する．

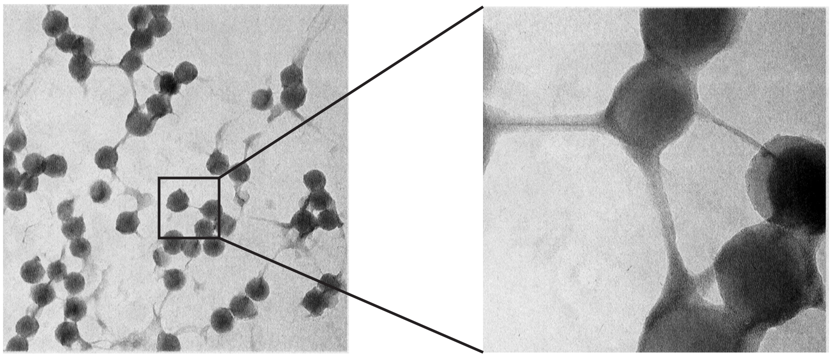

Fig.3.1 Observation of network structure of silica filled rubber by TEM.

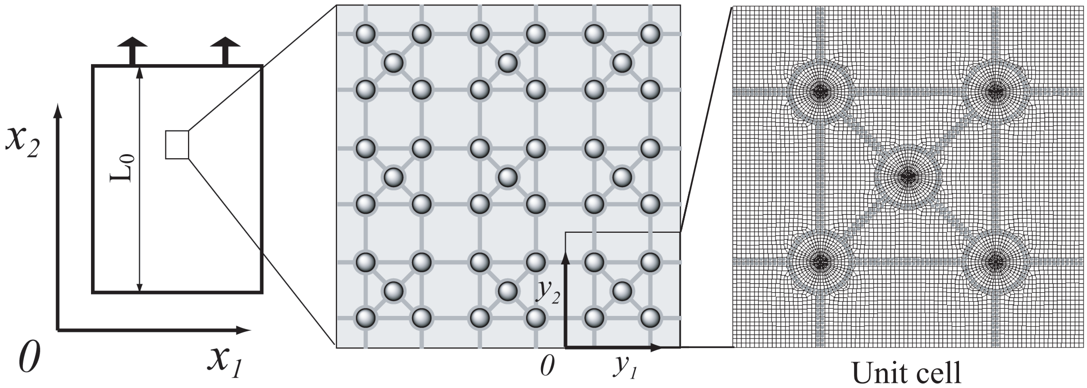

Fig.3.2 Simulation model of silica filled rubber.

図 3.1 にネットワーク構造を有するシリカ充填ゴムの TEM 画像 (4), 図 3.2 にシリカ充填ゴムの解析モデルを示す．シリカ粒子含有率は $f = 10$ % とする．シリカ粒子径は全て等しいものと仮定した．カップリング剤を含んだゲル相を灰色で示している．界面相の厚さは粒子径の約 20 %，ネットワーク部の太さは約 30 % とした．ゴム部の材料定数は，変形速度 $\dot{u} = 100$[mm/min] で最大ストレッチが $\lambda = 4.0$ になるまで 2 回繰り返し変形を与えた未充填ゴムの実験結果から求めた．このとき材料定数は，$C^R_{\beta A} = 0.22$[MPa], 初期セグメント数 $N_{A0} = 14$, 総セグメント数 $N_{Aa} = 7.54 \times 10^{26}$, 要素 B は $C^R_{\alpha B} = 0.22$[MPa], $N_{\alpha B} = 14$, 粘弾性要素はそれぞれ $\hat{C}^A_1 = 5.0 \times 10^5$, $C^A_2 = -0.5$, $m^A = 3.5$, $\hat{C}^D_1 = 3.0 \times 10^5$, $C^D_2 = -0.5$, $m^D = 5.5$ とした．ゲル相では，カップリング剤の作用により分子鎖のからみ点が著しく多くなっていることが示唆される．そのため，本モデルでは実験との差が最小になるように界面相のセグメント数を $N^s = 8.0$ とし，総

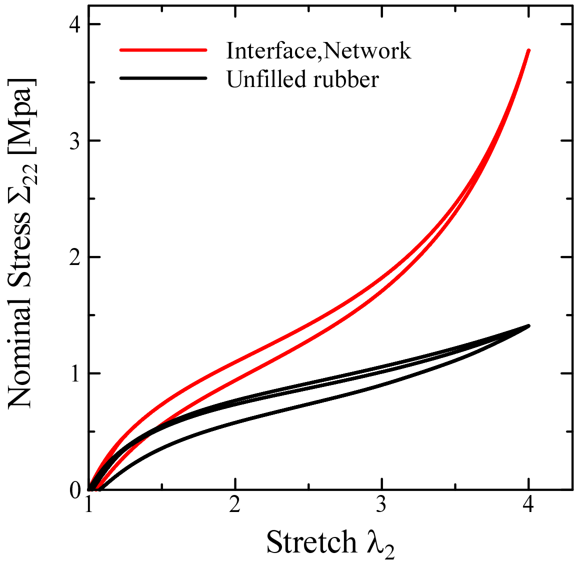

Fig.3.3 Comparison of nominal stress-stretch relations for gel phase and unfilled rubber.

セグメント数 $N_{\alpha a} = 7.54 \times 10^{26}$ は一定であるため，対応する C_α^{Rs} を $C_\alpha^{Rs} = 0.385$[MPa] とした．図 3.3 に界面相と未充填ゴムの公称応力ーストレッチ関係を示す．これより，セグメント数の大幅な減少により界面相が未充填ゴムに比べ硬い相となっているのがわかる．本研究では，周期的微視構造を有する材料全体を表現する座標系 x_i と微視構造を表現する座標系 y_i の二変数を用い，変位を漸近展開する均質化理論 [37] に基づき定式化した有限要素法 [15] を用いる．本研究で直接用いる均質化理論，並びに，有限要素方程式の具体形，計算手順の詳細については **2.4, 2.5**，文献 [5,15] を参照されたい．

巨視領域に一様な単軸変形を発生させるために x_2 方向に変形速度を $\dot{u} = 100$[mm/min] で一定とし，2 サイクルの繰り返し変形において最大伸びが $\lambda_2 = 1.5$ になるまで変形を与え，シリカ充填ゴムの粘弾性挙動を検討する．ゴムの非圧縮性を満足させるためのペナルティ定数は $\dot{p} = 100$ とする．粒子の剛性は，ゴム材の剛性に比べて十分大きいと考え，計算の安定性と結果にほとんど影響を与えない値として，縦弾性係数 $E = 100$[MPa]，ポアソン比 $\nu = 0.3$ とする．材料の温度は変形過程を通して一定で，$T = 296$[K] とする．

図 3.4(a) 公称応力ーストレッチ関係の実験と解析結果の比較，(b) に各サイクルのヒステリシスロスの関係を示す．ヒステリシスロスは負荷時と除荷時の応力ーストレッチ曲線で囲まれた部分の面積で評価している．今回実験におけるカップリング剤含有

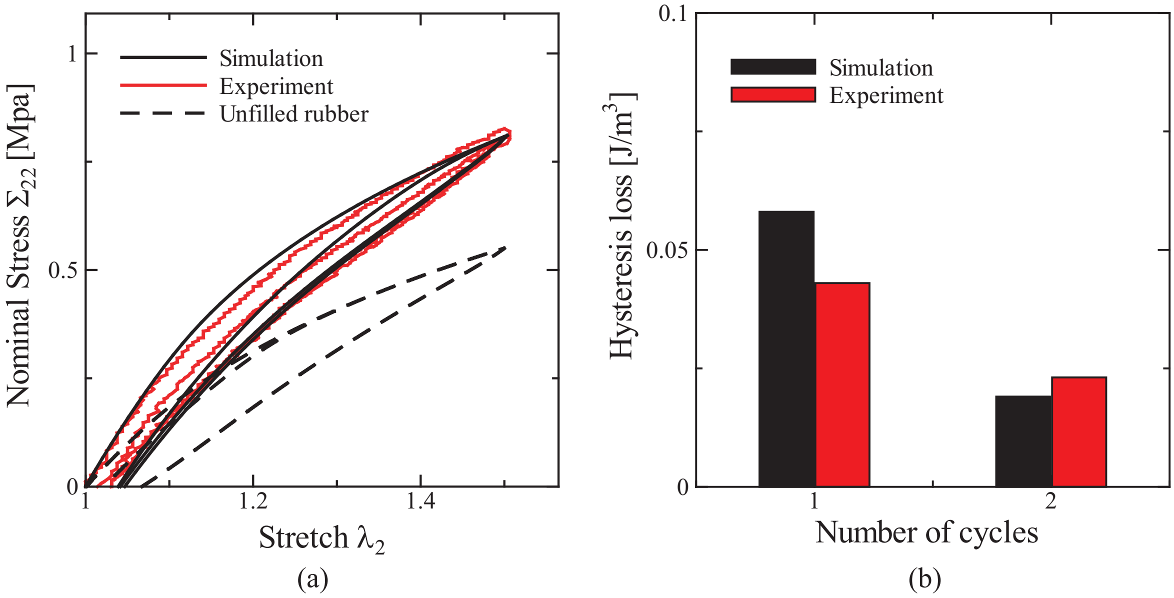

Fig.3.4 Comparison of (a) Nominal stress-stretch relations and (b) Hysteresis loss by simulation and experiment.

率 μ は，最も一般的に用いられる $\mu = 8$[wt %] とした．図 3.4 より，2 サイクル目の負荷時においての応力の傾向が実験と多少異なっているが，再負荷時の応力回復やサイクル終了時の応答の遅れ，カップリング剤の影響による変形抵抗の上昇などの実験において見られるシリカ充填ゴムの変形挙動の主要な特性を本モデルにおいて再現できていることがわかる．ヒステリシスロスにおいては，2 サイクル目のヒステリシスロスの減少の傾向は再現できているものの 1 サイクル目では実験結果と比べ小さな値を取っている．これは，1 サイクル目の負荷時の応力が実験値よりも大きくなっているからである．これらの要因として，簡単のため粒子配置を単純化していること等が考えられる．シリカ充填ゴムと未充填ゴムのシミュレーション結果から，未充填ゴムにシリカを充填することにより変形抵抗が大幅に増大することがわかる．

つぎに，シリカ充填によって，このような特性が発現する要因を検証するためにゴム相の微視的な変形挙動を調べる．図 3.5 に $\lambda_2 = 1.5$ の時の材料の (a) 引張方向の応力 σ_{22} 分布，(b) 分子鎖ストレッチ λ_c の分布を示す．ゴムに比べ剛性の非常に高いシリカはほぼ変形せず，シリカ粒子を連結するような領域の分子鎖ストレッチ λ_c が非常に大きくなっている．このような高ストレッチ領域で分子鎖の配向硬化が進行する．また，カップリング剤の作用により，界面・ネットワーク相はセグメント数の大きな減少が

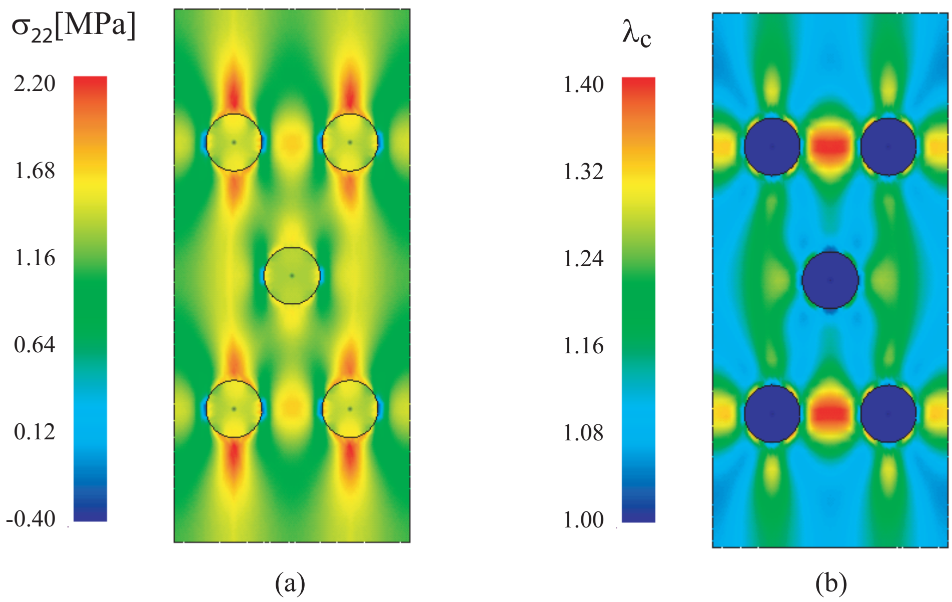

Fig.3.5 Distribution of (a) tensile stress σ_{22} and (b) molecular chain stretch λ_c.

生じ，硬い相となっている．それにより，引張方向に粒子を連結するネットワーク部に高い応力集中が生じる．その結果，図 3.4 に示すような高い応力をもたらし，シリカ充填ゴムの変形抵抗は未充填ゴムに比べ大きくなり，大きなヒステリシスループを描く．加えて，局所的なストレッチの上昇は，からみ点数の減少による応力軟化とそれに伴うヒステリシスロスの発現を促す．

3.1.2　シリカ粒子が凝集した構造を有するシリカ充填ゴムの変形挙動との比較

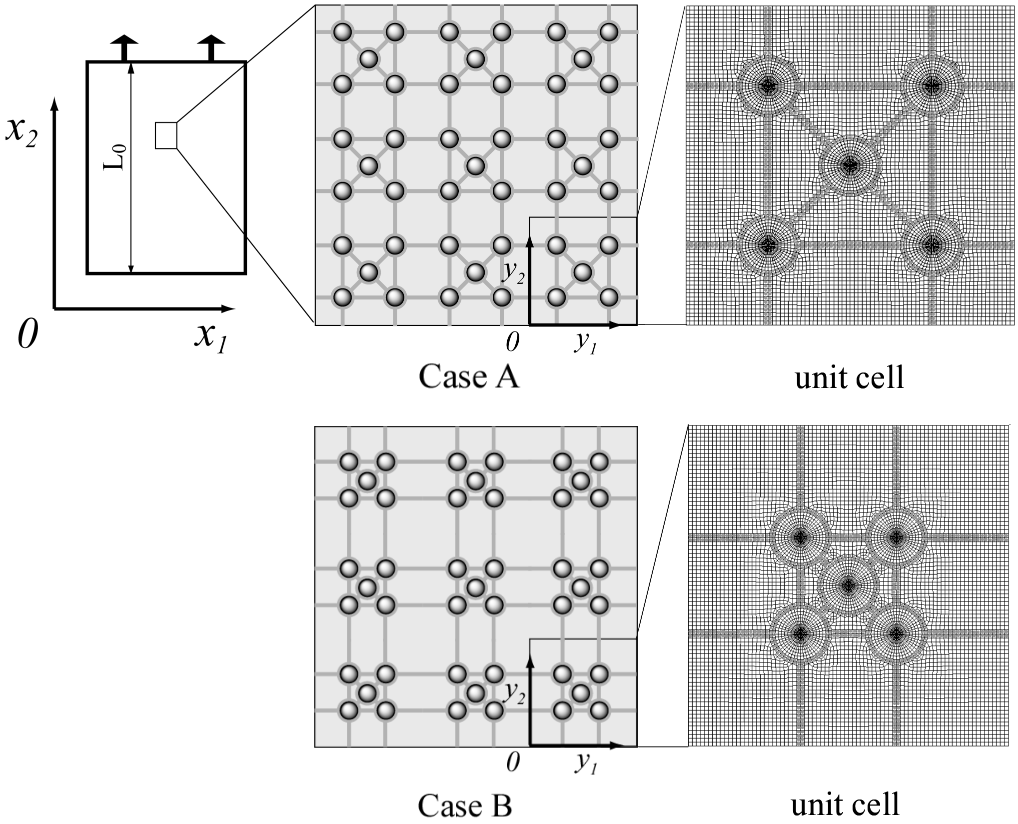

Fig.3.6 Simulation model of Silica filled rubber with different morphology.

シリカ充填ゴムにおいては局所的にシリカ粒子同士が近接し凝集した構造を持つ場合がある．ここでは，シリカ粒子が分散した構造を有する場合と，シリカ粒子同士が接近し凝集した構造を有する場合の変形挙動を比較検討する．図 3.6 に示すようなシリカ粒子が分散した構造を有する Case A と，粒子が凝集した構造を持つ Case B について解析を行う．

図 3.7 に Case A，Case B の応力-ストレッチ関係を示す．Case A に比べ Case B では変形抵抗が増加し，応力が大きくなっている．このような特性が発現する要因を検証するために，ゴム相の微視的な変形挙動，ユニットセル内の分子鎖ストレッチの関係を調べた．図 3.8 に異なる 2 つの粒子分布形態における $\lambda_2 = 1.5$ の時の材料の回転 θ の分布，引張方向の応力 σ_{22} の分布，分子鎖ストレッチ λ_c の分布を示す．ゴムに比べ剛

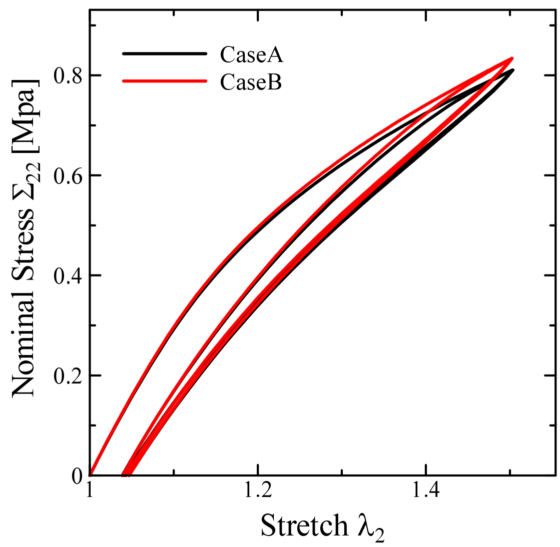

Fig.3.7 Comparison of nominal stress-stretch relations by different morphology.

性の非常に高いシリカはほぼ変形せず，シリカ粒子を連結するような領域の分子鎖ストレッチ λ_c が非常に大きくなっている．カップリング剤の作用により，界面・ネットワーク相はセグメント数の大きな減少が生じ，硬い相となっている．それにより，引張方向に粒子を連結するネットワーク部に高い応力集中が生じる．また，粒子間を斜めに繋ぐネットワーク部に大きな回転が生じていることがわかる．このような回転量の高い領域では，変形が回転によって吸収されるため配向硬化が抑制され，応力が比較的低い値を示している．しかし，Case B では粒子が近接しているため，粒子の小さな移動でネットワーク部は大きく回転することにより，ネットワーク部の回転が限界に達し，ネットワーク部に大きな応力集中が起こる．このようにして，Case B では Case A に較べ近接した粒子間のネットワーク部に高い応力集中が生じ，シリカ充填ゴムのユニットセルの応力を増大させていることがわかる．これらの要因から Case B では Case A に較べ変形抵抗が増加し応力が上昇したと考えられる．

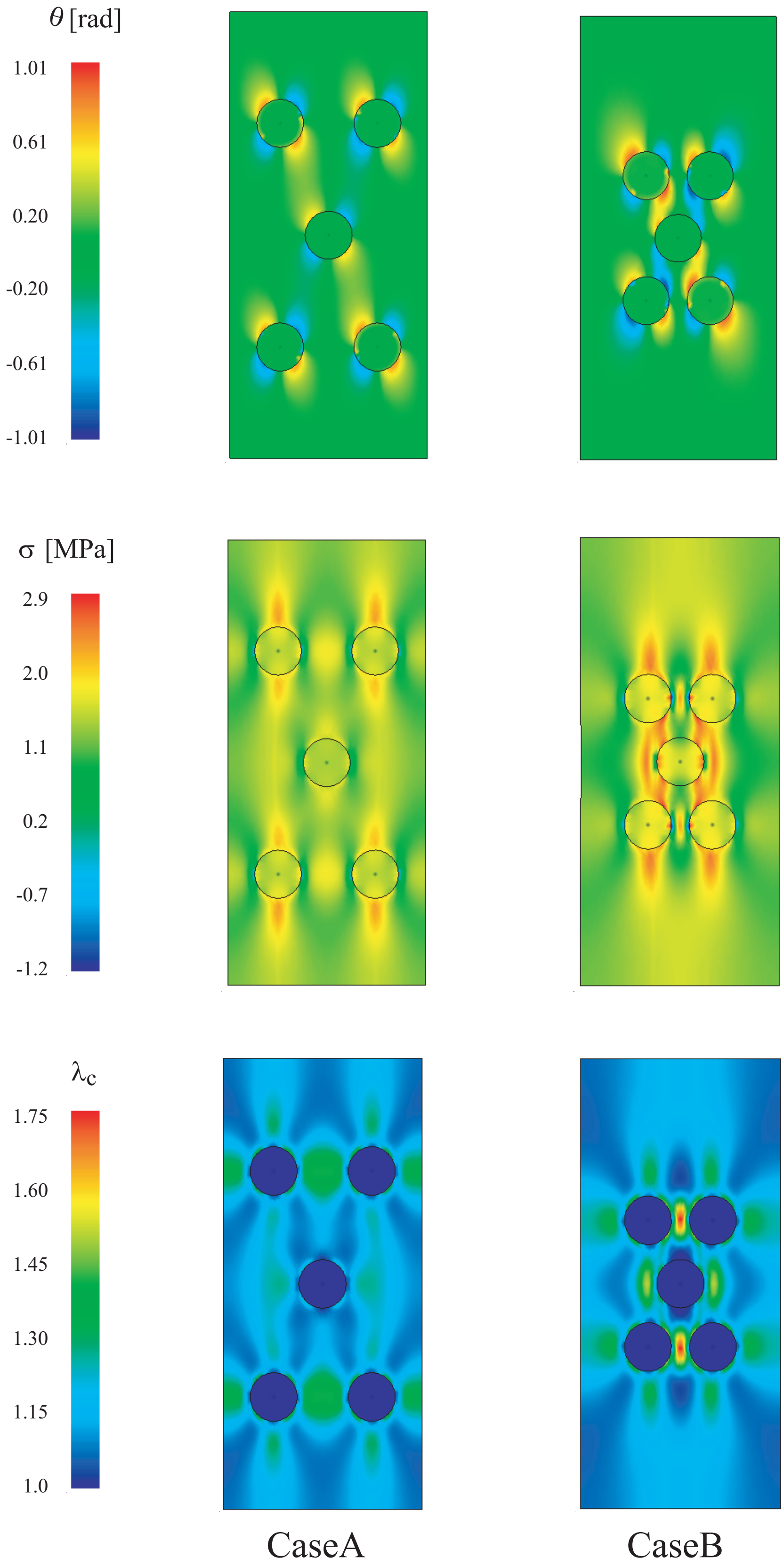

Fig.3.8 Distribution of rotation θ, tensile stress σ_{22}, molecular chain stretch λ_c.

3.2　シリカ粒子の規則的な配置がシリカ充填ゴムの変形挙動に与える影響

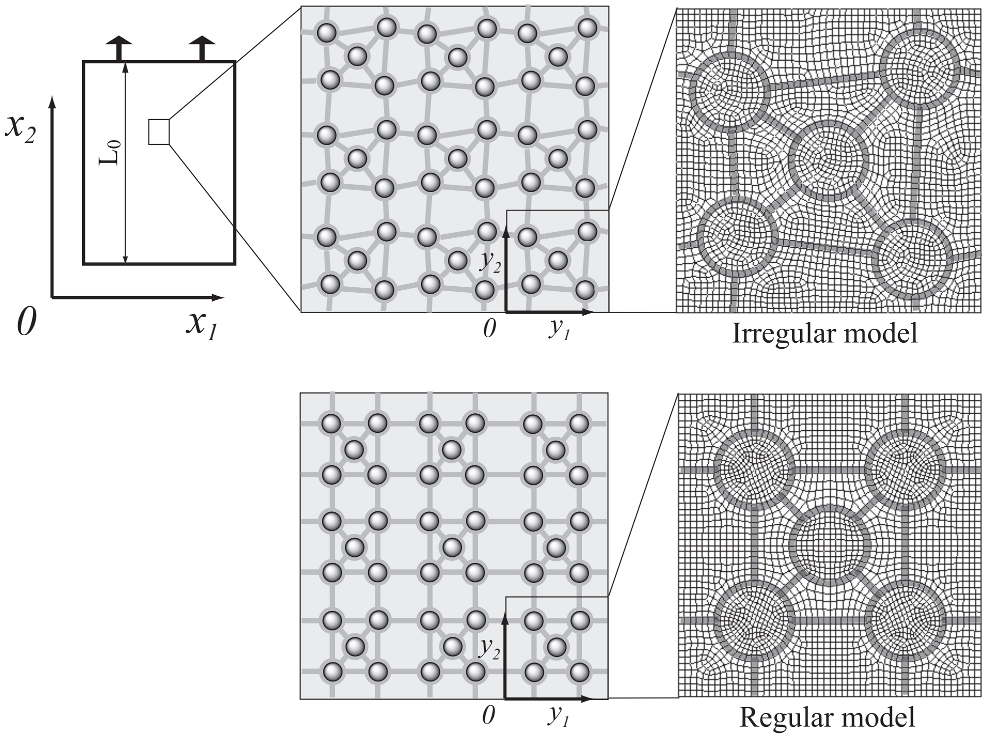

Fig.3.9 Simulation model of Silica filled rubber with different morphology.

シリカ充填ゴムの力学的特性はシリカ粒子近傍のゴム部で生じる不均一変形とその伝播に依存するため，シリカ粒子の体積含有率や分布パターンは変形挙動に大きな影響を及ぼす．そのため，シリカ粒子の分布パターンも実際の材料に近いモデルを構築する必要性がある．前節では，より単純なモデルでシリカ充填ゴムの変形挙動を再現するため，シリカ粒子含有率は $f = 10\,\%$ とし，ユニットセル内にシリカ粒子を規則的に配置し解析を行った．しかし，実際のシリカ充填ゴムの変形挙動には材料中に不規則に存在するシリカ粒子が複雑に影響していることが考えられる．そこで本節では，図 3.9 に示すようにユニットセル内のシリカ粒子の分布が規則性を有しない Irregular model と規則的に分布した Regular model について解析を行い, 比較することによりその影響について検討する．実際のタイヤ材料に近い条件で解析を行うため，シリカ粒子含有率は $f = 20\,\%$ とした．カップリング剤を含んだゲル相を灰色で示している．ゲル相の

面積は全領域に対し 13.5 % とした．ゴム部の材料定数は，変形速度 $\dot{u} = 100$[mm/min] で最大ストレッチが $\lambda = 4.0$ になるまで 2 回繰り返し変形を与えた未充填ゴムの実験結果とフィッティングを行い，新たに決定した．このとき材料定数は $C_\beta^R = 0.25$[MPa], $C_B^R = 0.1$[MPa]，$N_\beta = 14.0$，$N_B = 14.0$，初期セグメント数 $N_{\alpha 0} = 14.0$，総セグメント数 $N_{Aa} = 6.73 \times 10^{26}$，粘弾性要素はそれぞれ $\hat{C}_1^A = 5.0 \times 10^5$，$C_2^A = -0.5$，$m^A = 3.2$，$\hat{C}_1^D = 3.0 \times 10^5$，$C_2^D = -0.5$，$m^D = 4.8$，とした．また，ゲル相のセグメント数を $N^s = 5.5$ で一定とした．総セグメント数 $N_{\alpha a} = 6.73 \times 10^{26}$ は一定であるため，対応する C_α^{Rs} を $C_\alpha^{Rs} = 0.560$[MPa] とした．それ以外の解析条件については前節と同様とした．

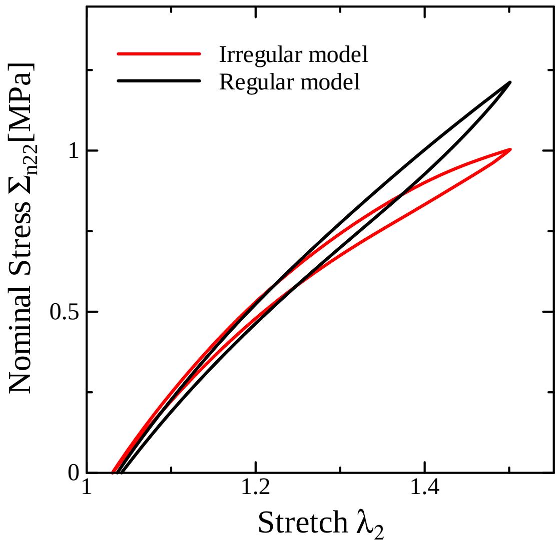

Fig.3.10 Comparison of nominal stress-stretch relations.

図 3.10 に変形速度を $\dot{u} = 100$[mm/min] で一定とし最大ストレッチ $\lambda = 1.5$ になるまで 2 回の繰り返し負荷を与えたときの 2 サイクル目の公称応力-ストレッチ関係の解析結果の比較を示す．これより，変形の初期段階では両者に大きな差は見られないが，変形が進行するにつれて Regular model は Irregular model に較べ変形抵抗が増大し，応力が上昇していることが分かる．この要因を詳細に検証するために，ゴムの微視的な変形挙動として，ユニットセル内の応力及び分子鎖ストレッチの関係について調べた．図 3.11 に Irregular model と Regular model における $\lambda_2 = 1.5$ の時の (a) 引張方向の応力 σ_{22} の分布，(b) 分子鎖ストレッチ λ_c の分布を示す．これから，どちらのモデルにおいてもシリカ粒子を引張方向に連結するような領域の分子鎖ストレッチ λ_c が

非常に大きくなっていることがわかる．また，シリカ粒子を引張方向に連結するゲルネットワーク相において高い応力集中が生じていることがわかる．これは，セグメント数の大幅な減少により硬い相となっているため，この領域におけるゲルネットワーク相の配向硬化が進行したためであると考えられる．また，2 つのモデルを比較するとRegular model では圧縮方向にシリカ粒子を連結するような領域においても分子鎖ストレッチ λ_c の大幅な上昇が見られるのに対し，Irregular model ではそのような領域の分子鎖ストレッチ λ_c の上昇は比較的少ないことがわかる．これにより Regular model では圧縮方向にシリカ粒子を連結したゲルネットワーク相に高い応力集中が生じ，ユニットセルの応力を増大させていることがわかる．一方，Irregular model においてはそのような領域における応力集中は見られなかった．このような理由から Regular model は Irregular model に較べ変形抵抗が増加し変形後期において応力が上昇したと考えられる．このように,解析を行ったこれら 2 つのモデルで比較を行った場合，Regular model における応力上昇は圧縮方向に一列に並んだシリカ粒子により，ゲル相が押しつぶされることにより生じていることがわかった．しかし，実際のシリカ充填ゴムの変形中では Irregular model のようにゲルネットワークや粒子が配向することにより変形を吸収していると考えられる．以上のことから類推すると，Irregular model による結果は Regular model の結果に較べシリカ充填ゴム内部の変形挙動をより良く示していると考えられる．

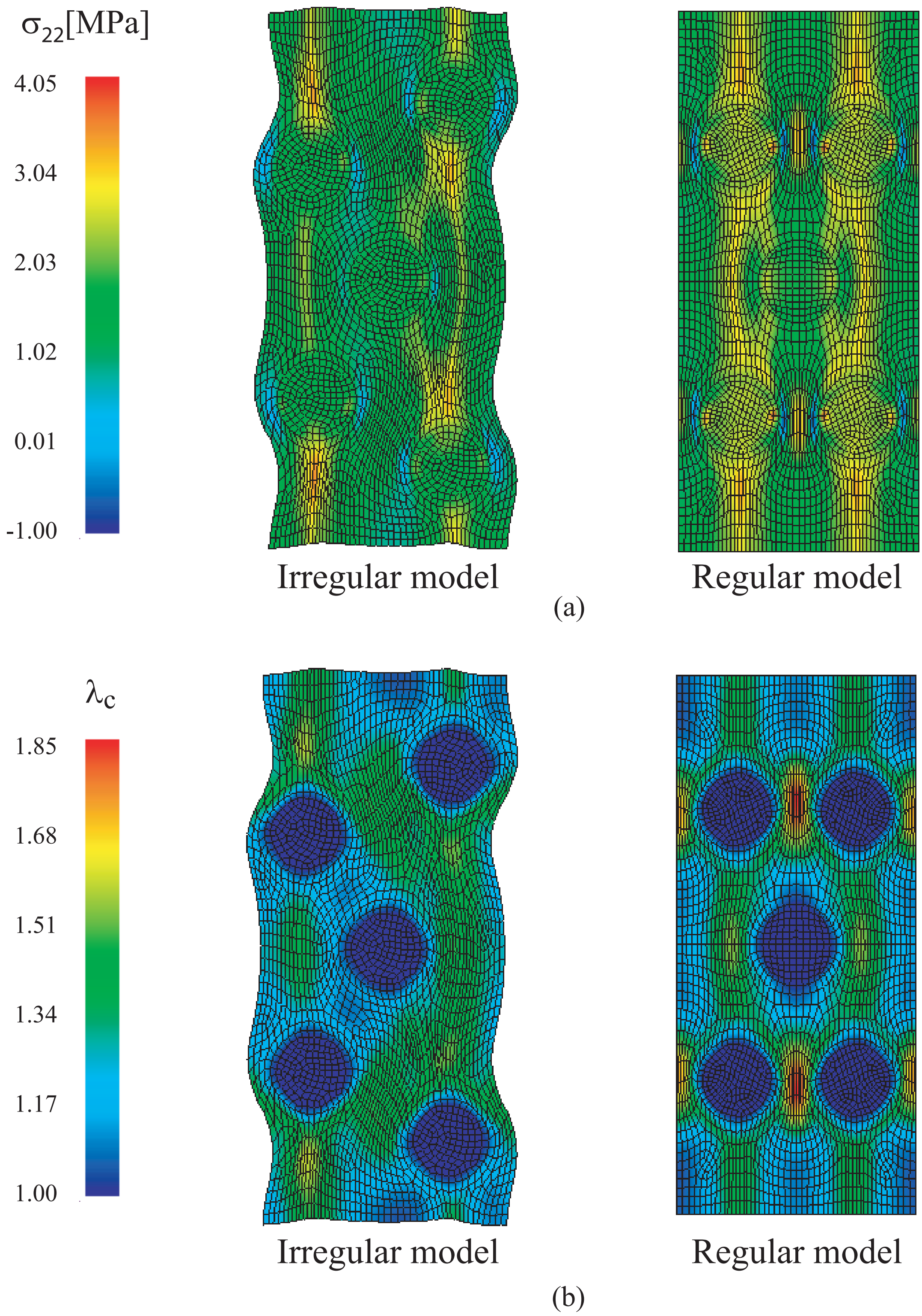

Fig.3.11 Distribution of (a) tensile stress σ_{22} and (b) molecular chain stretch λ_c.

3.3　ゲル相ネットワークの形状がシリカ充填ゴムの変形挙動に与える影響

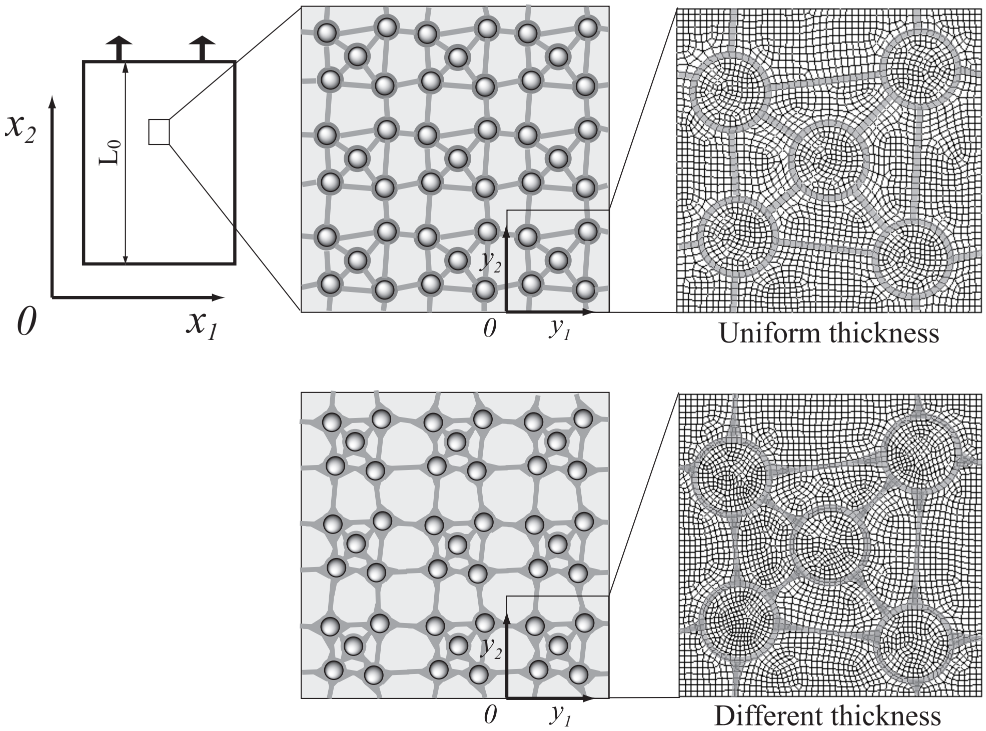

Fig.3.12 Simulation model of Silica filled rubber with different morphology of gel phase.

前節までネットワーク相の幅は一定と仮定して解析を行ってきた．しかし，図 3.1 の TEM 画像からわかるように，粒子からの距離に依存してネットワークの幅が変化していることが実験により確認されている．そこで本節では，これまで同様ネットワークの幅は一定と仮定したモデルと，ネットワークの幅が粒子からの距離に依存して変化するモデルについて解析を行い，ネットワークの形状が変形挙動に与える影響について検討する．両モデルともにゲル相の面積は全領域に対し 13.5 % とした．界面相とネットワーク相の面積は両モデルにおいて等しくし，ゲル相ネットワークの形状についてのみ変化させた．ここで，灰色で示したゲル相では，カップリング剤の作用により分子鎖のからみ点が著しく多くなっていることが示唆されるため実験との差が最小になるようにゲル相のセグメント数を $N^s = 2.4$ で一定とした．総セグメント数 $N_{\alpha a} = 6.73 \times 10^{26}$

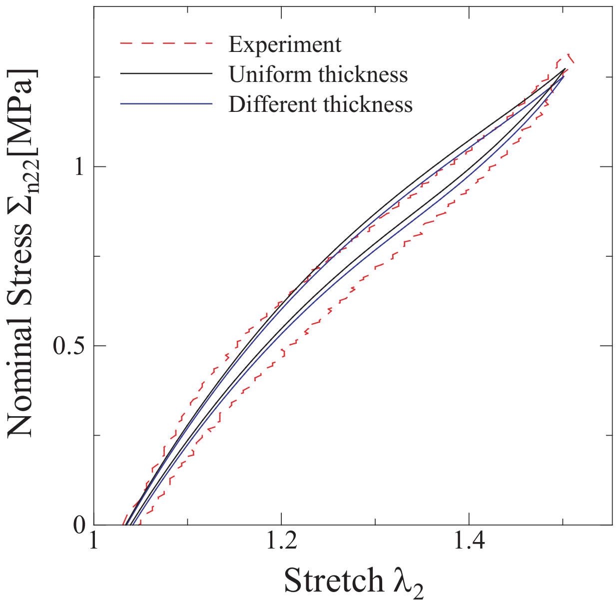

Fig.3.13 Comparison of nominal stress-stretch relations.

は一定であるため，対応する C_{α}^{Rs} を $C_{\alpha}^{Rs} = 1.28$[MPa] とした．それ以外の解析条件は **3.2** と同様である．

図 3.13 に変形速度を $\dot{u} = 100$[mm/min] で一定とし最大ストレッチ $\lambda = 1.5$ になるまで 2 回の繰り返し負荷を与えたときの 2 サイクル目の公称応力-ストレッチ関係の実験結果と解析結果の比較を示す．今回実験におけるカップリング剤含有率 μ は，最も一般的に用いられる $\mu = 8$[wt %] とした．これから，どちらのモデルも変形後期での応力の立ち上がりやサイクル終了時の応答の遅れなどの実験において見られるシリカ充填ゴムの変形挙動の主要な特性を本モデルにおいて再現できていることがわかる．またネットワークの幅が粒子からの距離に依存して変化するモデルではネットワーク幅が一定なモデルに較べ，全域において低い値を示しましたが，ヒステリシスループの形状などの変形挙動に大きな変化は見られなかった．このような要因を検討するため，ユニットセル内の応力及び分子鎖ストレッチの関係について調べた．図 3.14 に 2 つのモデルにおける $\lambda_2 = 1.5$ の時の (a) 分子鎖ストレッチ λ_c の分布，(b) 引張方向の応力 σ_{22} の分布を示す．剛性の非常に高いシリカ粒子はほぼ変形しないため，どちらのモデルも粒子間を連結するような領域で分子鎖ストレッチの上昇が生じていることがわかる．さらに，ネットワークの幅が一定でないモデルのネットワークの幅が狭い部分に特に変形が集中し，顕著な応力集中が生じていることがわかる．これにより，ネット

ワークが細い部分では太い部分に較べ変形が進行し易いが，配向硬化の進行が早くユニットセル内の応力を上昇させているため，2 つのモデルに大きな差が見られなかったと考えられる．また以上のことから，ネットワークの形状はシリカ充填ゴムの変形挙動に大きく影響を及ぼさないため，ネットワークの形状について詳細にモデルに反映させる必要性は低いと考えられる．

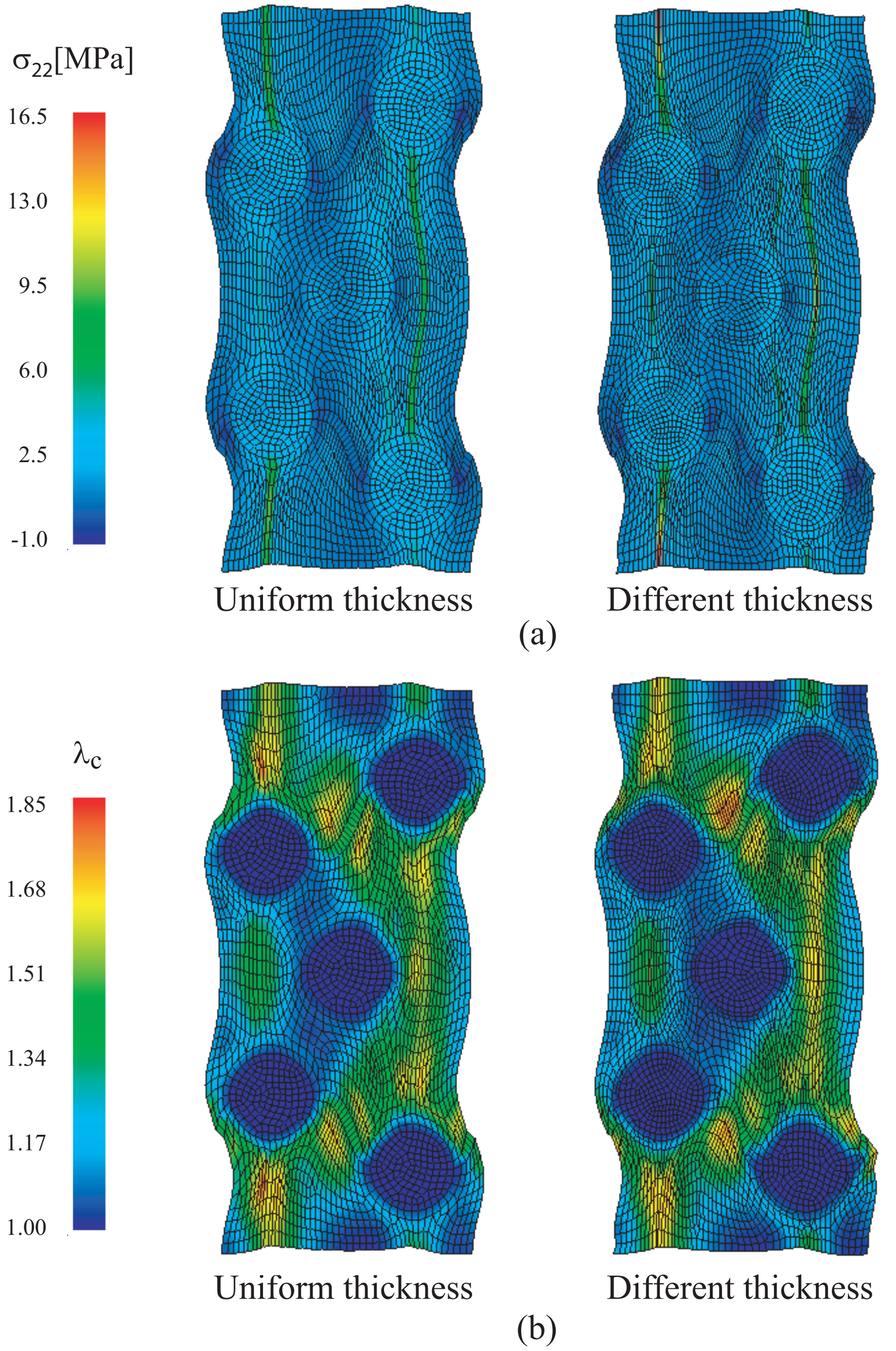

Fig.3.14 Distribution of (a) molecular chain stretch λ_c and (b) tensile stress σ_{22}.

3.4 ネットワーク構造がシリカ充填ゴムの変形挙動に与える影響

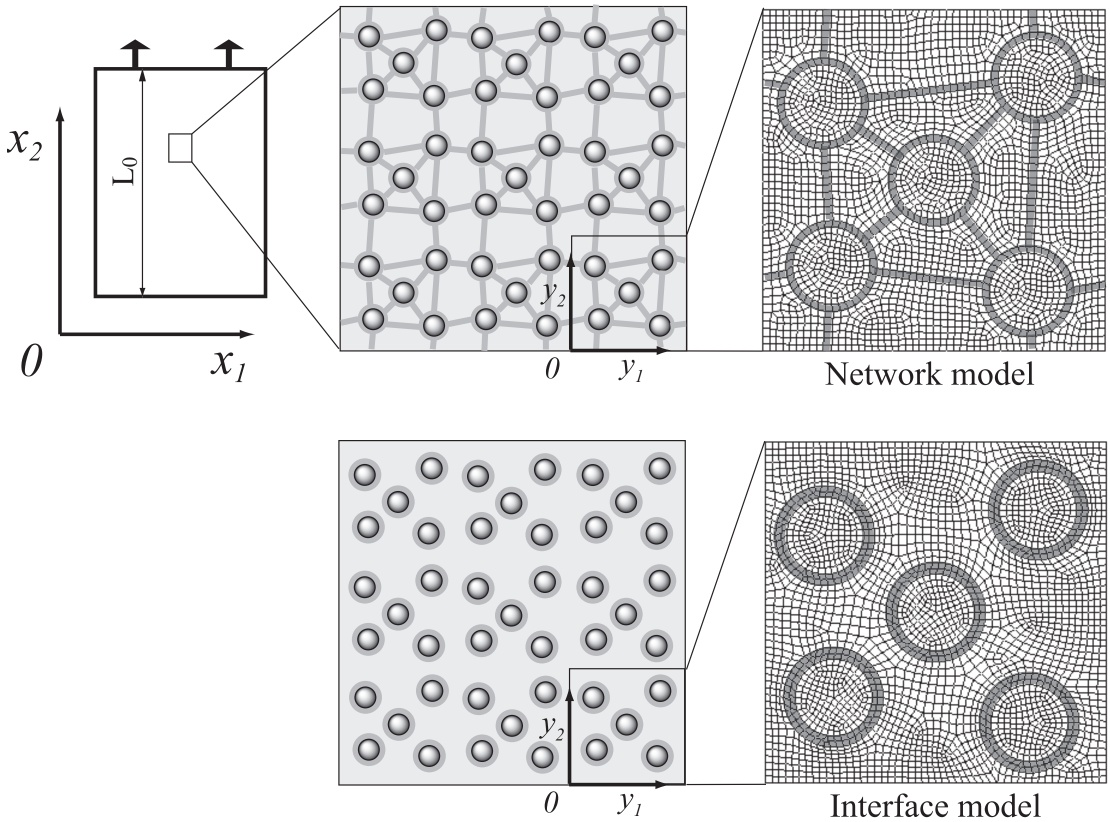

Fig.3.15 Simulation model of silica filled rubber with different morphology of gel phase.

ここではゲル相ネットワーク構造がシリカ充填ゴムの力学特性に及ぼす影響を検討する．そのため，図 3.15 に示すようなシリカ粒子間で界面組織がネットワーク構造を形成した Network model と，シリカ粒子間でネットワーク構造を形成せず界面のみ存在するとした Interface model について解析を行う．カップリング剤を含んだゲル相を灰色で示している．ゲル相の面積は Network model, Interface model において等しくした．それ以外の解析条件については前章と同様である．

図 3.16 に Network model, Interface model と実験の応力-ストレッチ関係を示す．これより Network model では，Interface model に比べ，変形後期に変形抵抗が増大し，実験結果に見られる応力の立ち上がりを良好に再現していることがわかる．このような

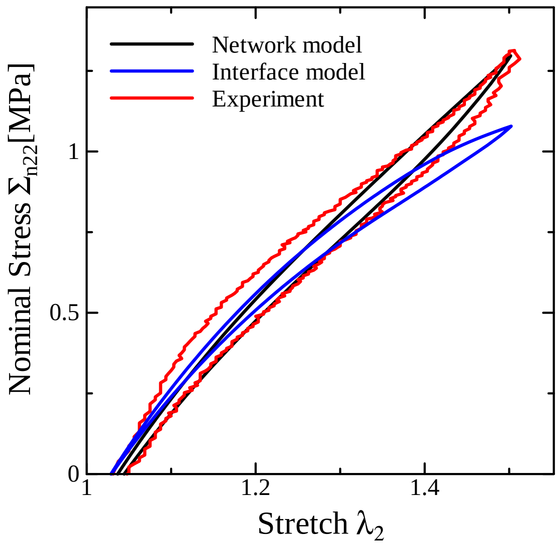

Fig.3.16 Comparison of nominal stress-stretch relations.

特性が発現する要因を検証するために，ゴム相の微視的な変形挙動，ユニットセル内の分子鎖ストレッチの関係を調べた．図 3.17 に異なる 2 つのゲル相形態における $\lambda_2 = 1.5$ の時の (a) 引張方向の応力 σ_{22} の分布，(b) 分子鎖ストレッチ λ_c の分布を示す．これより，ゴムに比べ剛性の非常に高いシリカ粒子はほぼ変形せず，シリカ粒子を連結するような領域の分子鎖ストレッチ λ_c が非常に大きくなっていることがわかる．このような高ストレッチ領域では分子鎖の配向硬化が進行し，高い応力を示す．粒子間を引っ張り方向に連結する領域に注目すると，Interface model では Network model に比べ分子鎖ストレッチが上昇していることがわかる．これは，粒子間を連結しているゲル相ネットワーク部がゴム相より変形しづらいため，ネットワークが存在しない Interface model では変形が集中したためであると考えられる．また，両者ともに粒子間を引張方向に連結する部分に応力集中が生じていることがわかる．しかし，ゴム相に比べからみ点数の非常に多いネットワーク相は配向硬化が進行しやすく，Network model ではゲル相ネットワーク部に顕著な応力集中が生じている．その結果，Network model では Interface model に比べ変形抵抗が増大し，実験結果に見られる変形後期の応力上昇を再現していると考えられる．

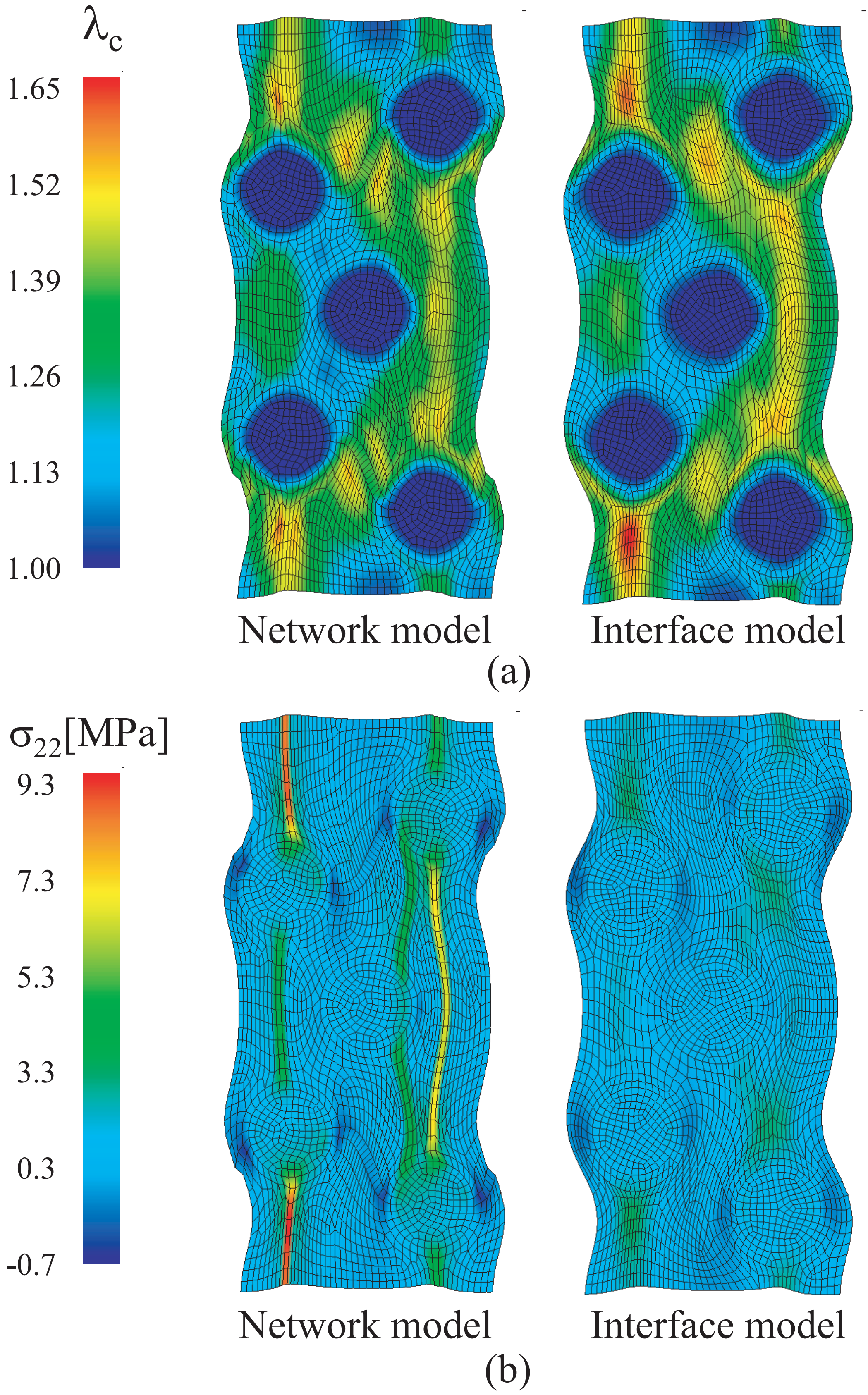

Fig.3.17 Distribution of (a) molecular chain stretch λ_c and (b) tensile stress σ_{22}.

第4章

シリカ充填ゴムの粘弾性変形挙動に及ぼすゲル相の物性の影響評価

前章までの解析では，シリカ充填ゴムにおけるカップリング剤充填効果の影響として，ゲル相のからみ点数が増加すると示唆されていることから，ゲル相のセグメント数 N^s を未充填ゴムに較べ少ない値で一定と仮定して解析を行ってきた．これにより，実験に見られるシリカ充填ゴムの主要な特性を再現可能としてきたが，ヒステリシスロスが実験に較べ小さくなっているといった課題を残していた．そこで本章では，**2.3** 節に示した非アフィン分子鎖網目モデルをゲル相に適用し，その影響について検討する．さらに，新たに実験により見積もられたゲル相物性をシミュレーションモデルに導入し解析を行うことでゲル相物性がヒステリシスロスに与える影響について検討する．

4.1 ゲル相の非アフィン変形がシリカ充填ゴムの変形挙動に与える影響

これまでの解析では，カップリング剤の作用としてゲル相のからみ点数を増やすことで，カップリング剤添加に伴う応力の上昇傾向やサイクル終了時の応答の遅れ及び高ストレッチ時の応力の立ち上がり等の実験結果に見られるシリカ充填ゴムの変形挙動がシミュレーションにより再現できていることが分かった．しかしながら，解析結果のヒステリシスロスが実験値に較べ小さくなっているといった課題を残している．図 4.1 に (a) 公称応力ーストレッチ関係の実験と解析結果の比較，(b) に各サイクルのヒステリシスロスの関係を示す．これから，解析結果は実験結果に較べヒステリシスループが小さく，ヒステリシスロスの値も小さくなっていることがわかる．また，1 サイク

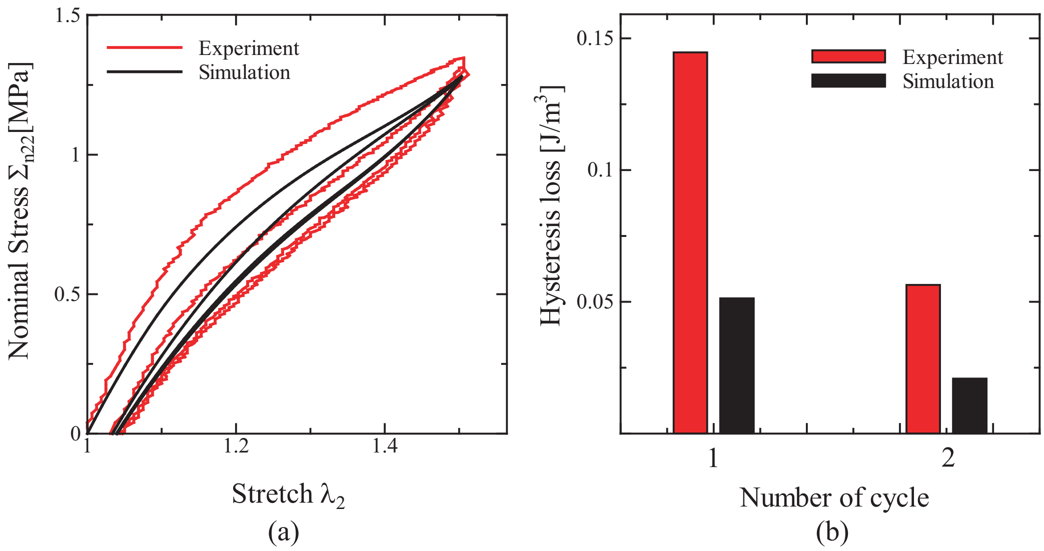

Fig.4.1 Comparison of (a) nominal stress-stretch relations and (b) Hysteresis loss by simulation and experiment.

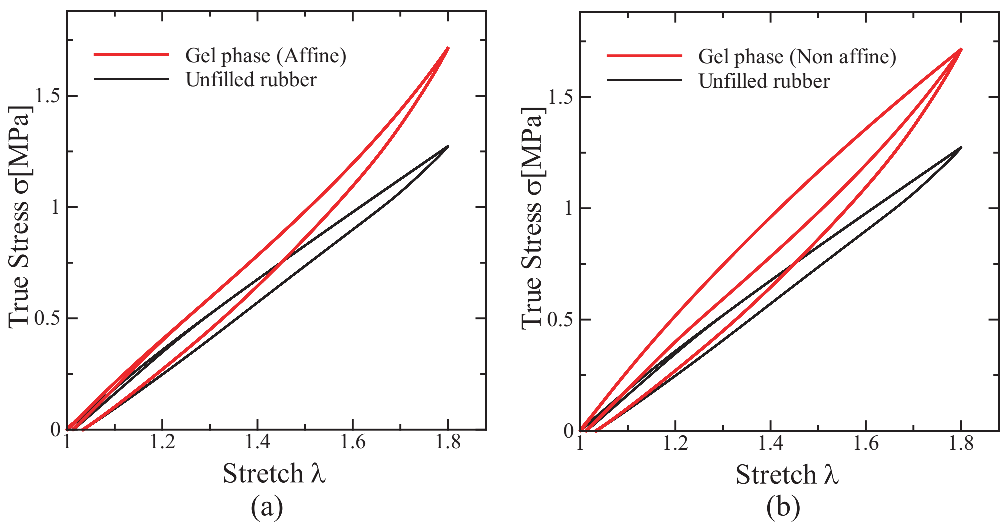

Fig.4.2 Comparison of true stress-stretch relations for (a) gel phase(affin) and unfilled rubber and (b) gel phase(non-affin) and unfilled rubber.

ル目においては特にその差が顕著に現れている．これまで，ゲル相の物性が実験的観察により明らかにされていないことから，からみ点数は変形中において変化しないと仮定して解析を行ってきた．しかし，実際の変形中ではゲル相においてもからみ点数の変化が生じていることが予想される．このように，ゲル相をアフィン変形として解

析を行ってきたことがヒステリシスロスの過小評価の要因の一つであると考えられる．そこで本節では，未充填ゴムと同様にゲル相においてもからみ点数が変化すると仮定し，ゲル相に非アフィン分子鎖網目モデルを導入し，ゲル相の非アフィン変形がシリカ充填ゴムの変形挙動に与える影響について検討する．

図 4.2 に (a) アフィン変形のゲル相と (b) 非アフィン変形を導入したゲル相と未充填ゴムの真応力ーストレッチ関係を示す．アフィン変形を導入したゲル相は **3.3** 節と同様にセグメント数を $N^s = 2.4$ で一定とした．総セグメント数 $N_{\alpha a} = 6.73 \times 10^{26}$ は一定であるため，対応する C_α^{Rs} を $C_\alpha^{Rs} = 1.28$[MPa] とした．一方，非アフィンを導入したゲル相については未充填ゴムと同様に **2.3** 節に示した非アフィン分子鎖網目モデルを導入し負荷時はからみ点数が減少し，除荷時は変化しないと仮定した．それ以外の材料定数は **3.2** 節と同様とする．このようにゲル相にアフィン変形を導入することに 1 サイクル目負荷時の応力が上昇し大きなヒステリシスループを描いていることがわかる．これらのゲル相物性を **3.4** 節に示すネットワーク構造を有したシリカ粒子含有率 $f = 20$ % の粒子がユニットセル内に不規則に分布したものに導入し解析を行った．その他の解析条件に関してはこれまでと同様である．

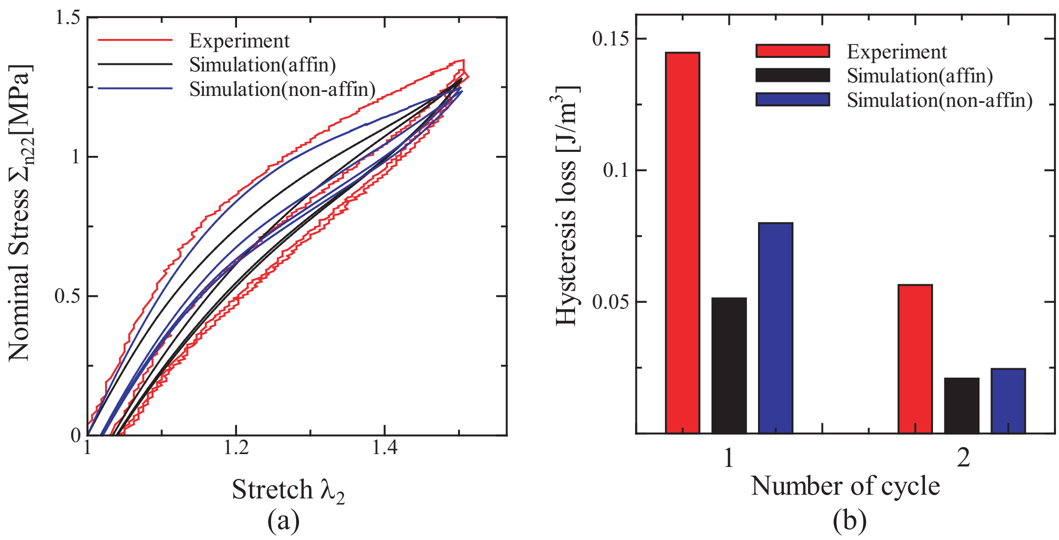

Fig.4.3 Comparison of (a) nominal stress-stretch relations and (b) Hysteresis loss by simulation and experiment.

図 4.3 に，これまでと同様ゲル相にアフィン変形を適用した解析結果と，ゲル相に非アフィン変形を導入した解析結果と実験結果の (a) 公称応力ーストレッチ関係と (b) ヒステリシスロスの比較を示す．図 4.3(a) より，ゲル相に非アフィン変形を導入する

ことにより１サイクル目の負荷時の変形抵抗が増大し実験結果をより良好に再現していることがわかる．また，図 4.3(b) からわかるように，ゲル相に非アフィンを導入したモデルでは 1 サイクル目のヒステリシスロスの値が増加し，これまでのモデルに較べ実験に近づいていることがわかる．このように，ゲル相に非アフィン変形を導入することにより実験に見られるシリカ充填ゴムの変形挙動をより良好に再現することがわかった．また，ゲル相の物性はネットワーク構造を有するシリカ充填ゴムの変形挙動に非常に大きな影響を及ぼすことがわかった．しかし，2 サイクル目におけるヒステリシスロスにはほとんど変化が見られなかった．これは，再負荷において，以前に経験したストレッチ以上にならない場合からみ点数の変化がないとする非アフィン分子鎖網目モデルを用いていることが要因である．以上の結果より，ゲル相に非アフィン分子鎖網目モデルを導入することにより 1 サイクル目のヒステリシスロスは上昇するが，2 サイクル目のヒステリシスロスには影響を及ぼさないことがわかった．

4.2　ゲル相の物性がシリカ充填ゴムの変形挙動に与える影響

4.2.1　ゲル相物性見積もり実験

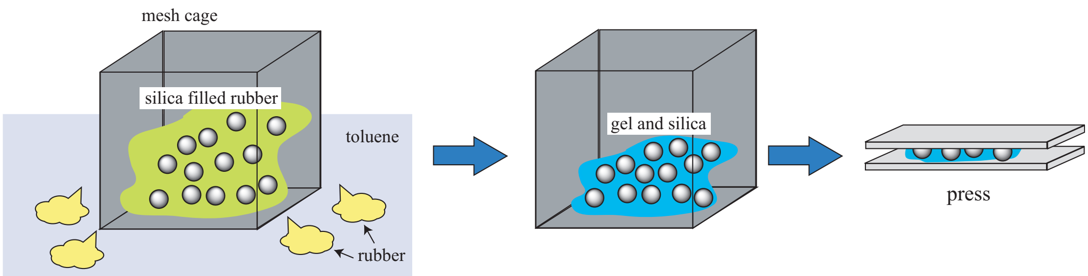

Fig.4.4 Overview of experimental procedure of evaluation of gel phase.

これまでゲル相の物性は実験的に明らかにされておらず，カップリング剤の影響によりからみ点数が増加していると示唆されていることから，本研究ではゲル相における 1 分子鎖当たりのセグメント数が未充填ゴムに較べ少なくなっていると仮定し，それ以外の材料定数については未充填ゴムと同等として解析をおこなってきた．つぎに，

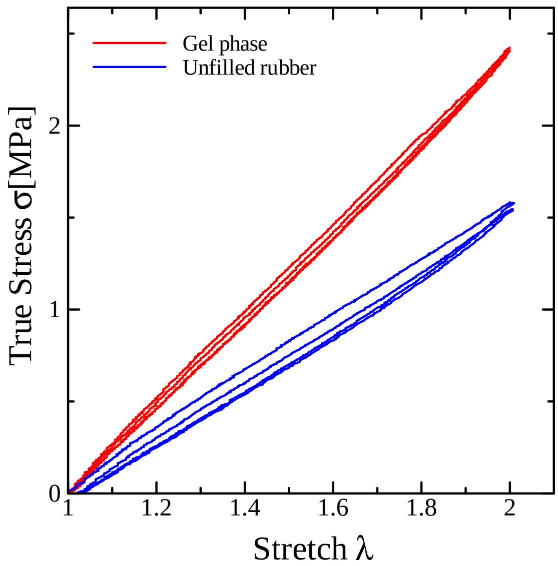

Fig.4.5 Comparison of true stress-stretch relations for gel phase and unfilled rubber.

住友ゴム工業株式会社の新たな実験により見積もられたゲル相の物性を導入する．本項ではその実験手順について簡単に説明する．

図 4.4 に実験手順の概要を示す．まず初めにカップリング剤とシリカ粒子のみを未充填ゴムに混ぜ合わせ作成したシリカ充填ゴムを，ゴムの良溶媒であるトルエンに浸せきさせ，不溶分として残ったゲル相とシリカ粒子のみを抽出する．そして，取り出した粒子とゲルをプレスした後，温度分散を測定することによりゲルのガラス転移温度 Tg を測定する．ガラス転移温度 Tg はゴム中の硫黄量に応じて変化する特性があることから，測定したガラス転移温度 Tg の移動量により，ゲル相がどの程度の架橋密度に相当するかについて見積もりを行った．そして，見積もった硫黄量を添加し作成したゴムについて引張実験を行った．図 4.5 に見積もりを行った硫黄量を添加し作成したゴムと未充填ゴムに変形速度 $\dot{u} = 100[\mathrm{mm/min}]$ で最大ストレッチが $\lambda = 2.0$ になるまで 2 回繰り返し変形を与えた時の真応力ーストレッチ関係を示す．これより，ゲル相は未充填ゴムに較べ硫黄量が増加しているため硬いゴムとなっていることがわかる．

4.2.2　ゲル相物性の導入

本項では前項の実験結果とフィッティングを行い決定したゲル相物性をシリカ充填ゴムの解析モデルに導入して解析を行い，その影響について検討する．前節と同様に本項においても，除荷時の応力軟化挙動や再負荷時の応力回復挙動を再現するため，

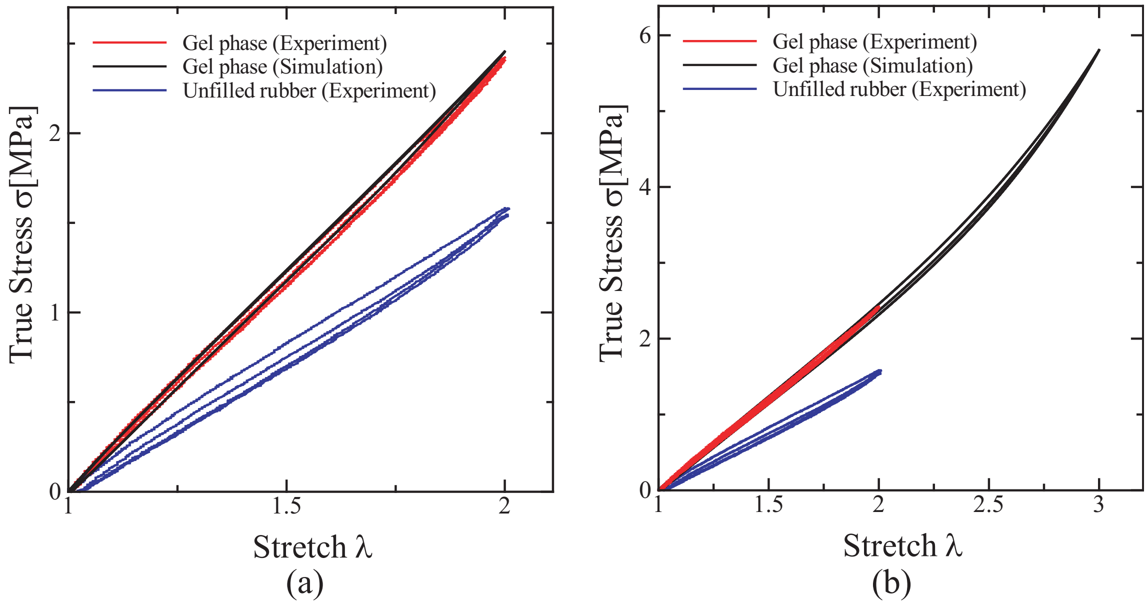

Fig.4.6 Comparison of true stress-stretch relations for gel phase and unfilled rubber.(a)$\lambda = 2.0$ and (b)$\lambda = 3.0$

2.3 節に示したからみ点数変化を許容する非アフィン分子鎖網目理論をゲル相に導入し，解析を行う．からみ点数の変化式 (2.37) は，８鎖モデル A 内の要素 α のみに用い，要素 β や，８鎖モデル B のからみ点数は変化しないものとした．このような条件で前項で示した実験結果とフィッティングを行い，ゲル相の材料定数を決定した．このときゲル相の材料定数は $C_\beta^R = 0.35$[MPa], $C_B^R = 0.1$[MPa]，$N_\beta = 8.0$，　$N_B = 8.0$，初期セグメント数 $N_{\alpha 0} = 8.0$，総セグメント数 $N_{Aa} = 6.85 \times 10^{26}$，　粘弾性要素はそれぞれ $\hat{C}_1^A = 5.0 \times 10^{10}$，$C_2^A = -0.5$，$m^A = 3.2$，$\hat{C}_1^D = 3.0 \times 10^7$，$C_2^D = -0.5$，$m^D = 4.8$，とした．

実験との比較のために変形速度 $\dot{u} = 100$[mm/min] で最大ストレッチが $\lambda = 2.0$ になるまで 2 回繰り返し変形を与えた．図 4.6(a) に解析結果と実験結果の真応力ーストレッチ線図を示す．また，シリカ充填後の変形においては局所的な最大ストレッチが $\lambda = 3.0$ で程度まで達することが予想されるため，図 4.6(b) にゲル相に $\lambda = 3.0$ まで 2 回繰り返し変形を与えた解析結果と実験結果の真応力ーストレッチ線図を示す．これより，ヒステリシスループの大きさや形状など実験によるゲル相の変形挙動をシミュレーションにより良好に再現できていることが分かる．また，8 鎖モデル A の要素 α のからみ点数の減少による不可逆変化により，実験にみられる，再負荷時の応力が 1

サイクル目よりも減少する傾向を再現できていることが分かる．このように決定したゲル相物性を **3.4** 節に示すネットワーク構造を有したシリカ粒子含有率 $f = 20\,\%$ の粒子がユニットセル内に不規則に分布したものに導入し解析を行った．未充填ゴムの材料定数については **3.2** で決定した値を用いる．その他の解析条件についてはこれまでと同様である．

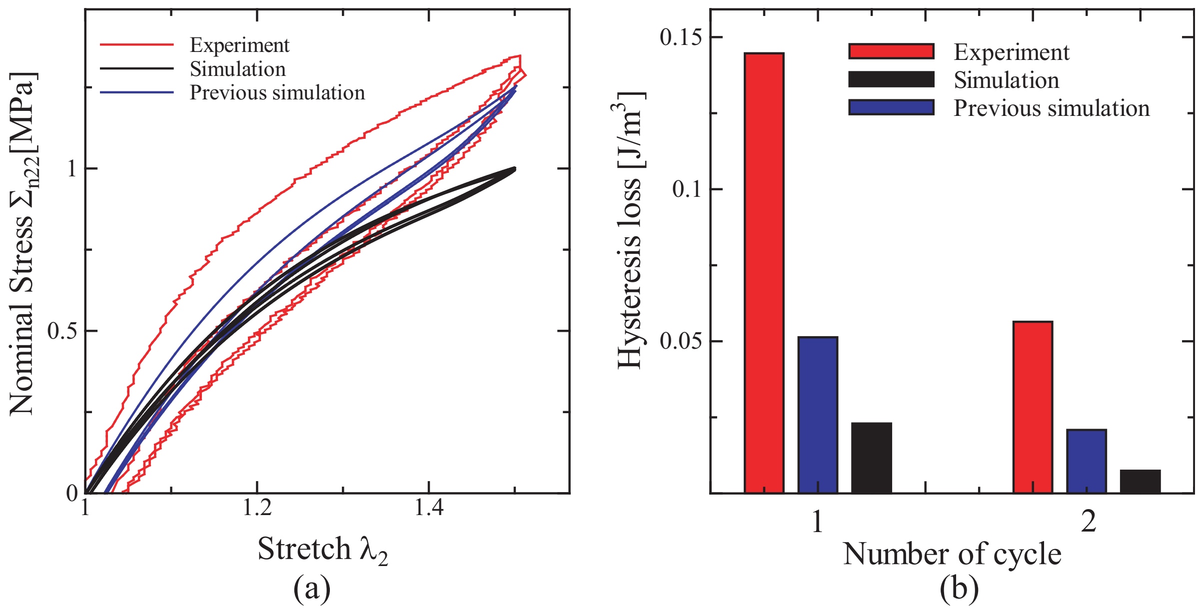

Fig.4.7 Comparison of (a) nominal stress-stretch relations and (b) Hysteresis loss evaluated by experiments and simulations.

図 4.7 に変形速度を $\dot{u} = 100$[mm/min] で一定とし最大ストレッチ $\lambda = 1.5$ になるまで 2 回の繰り返し負荷を与えたときの (a) 公称応力-ストレッチ関係の実験結果と解析結果の比較と (b) ヒステリシスロスの比較を示す．これから，**3.3** 節と同様のゲル相物性を導入した解析結果は，実験結果に較べヒステリシスロスは少ないものの，応力の最大値やヒステリシスループの傾きなどは実験結果を良好に再現していることがわかるが，今回実験により見積もったゲル相物性を導入した解析結果では応力の値が低くなっていることがわかる．また，ヒステリシスロスについても，さらに実験値から離れてしまっていることがわかる．

このような要因を検討するため，ユニットセル内の応力及び分子鎖ストレッチの関係について調べた．図 4.8 に今回見積もったゲル相物性を導入したモデルとこれまでのモデルにおける $\lambda_2 = 1.5$ の時の (a) 分子鎖ストレッチ λ_c の分布，(b) 引張方向の応力

σ_{22} の分布を示す．これより，両モデル共にシリカ粒子を連結するような領域の分子鎖ストレッチ λ_c が非常に大きくなっていることがわかる．しかし，これまでのモデルでは引張方向に連結したネットワークに顕著な応力集中が生じているが，今回のモデルでは，これまでのモデルに較べ低い値をとっていることがわかる．これは，これまで導入していたゲル相物性ではセグメント数 N^s を小さな値に設定していたため，配向硬化が進行しやすく，それによりユニットセル全体の変形抵抗を上昇させていたが，今回導入したゲル相物性はこれまでの物性に較べセグメント数 N^s の値が大きいため配向硬化がそれほど進行しなかったためであると考えられる．以上の結果から，実験を行うことにより見積もったゲル相物性ではシリカ充填ゴムの変形挙動を良好に再現できないことが分かった．これは，実験で得られたゲル相物性は比較的小さいストレッチの変形に対してであり，実際に発生する大きなストレッチの変形に対しては外挿したものを用いたこと，有限要素モデルやユニットセルの構造などに原因があると考えられる．ユニットセル内の構造については次章で検討を行う．

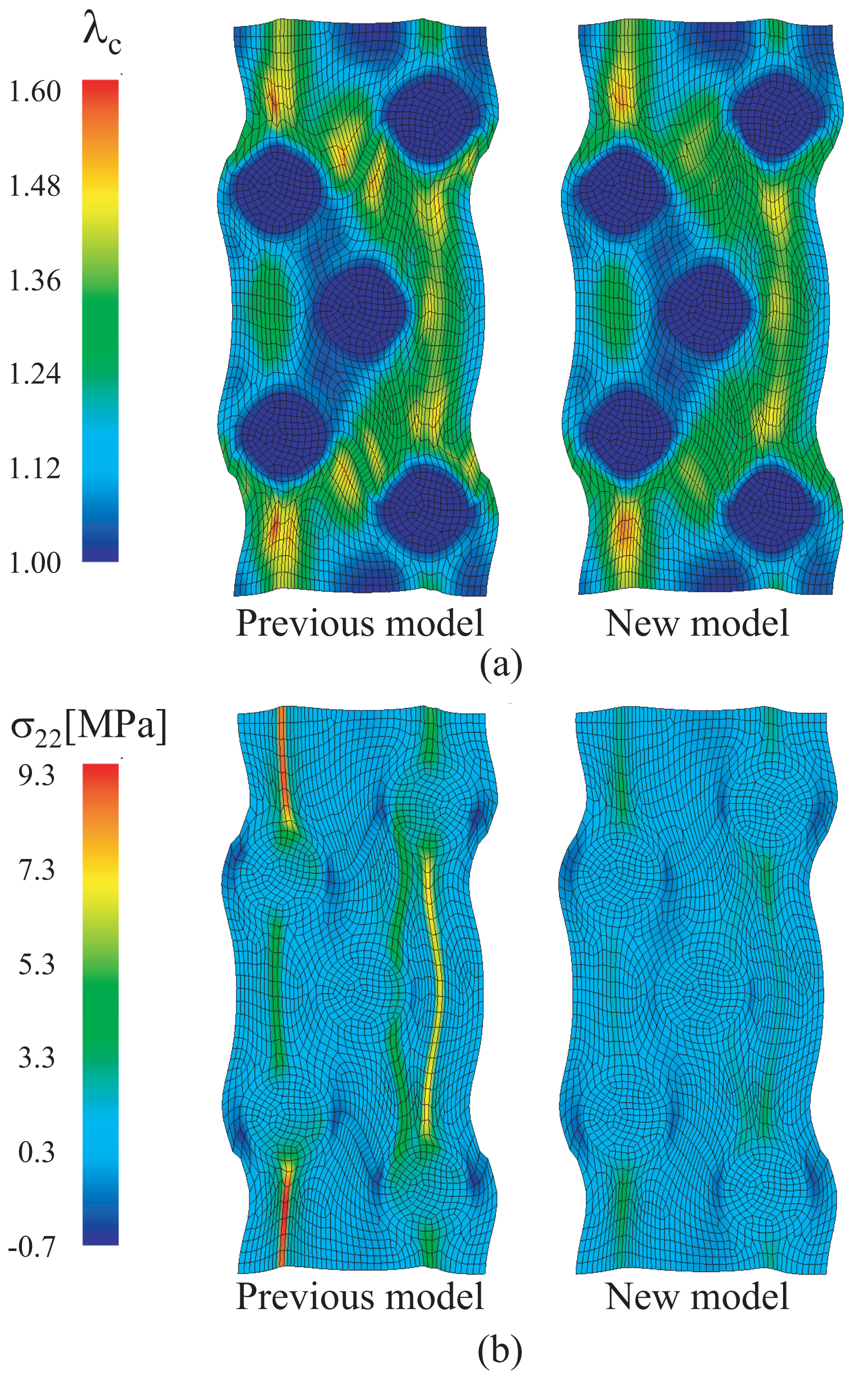

Fig.4.8 Distribution of (b) molecular chain stretch λ_c and (a) tensile stress σ_{22}.

第 5 章

シリカ充填ゴムの粘弾性変形挙動に及ぼす数珠繋ぎ構造の影響評価

前章までの解析では，実験により観察されたシリカ充填ゴムのネットワーク構造についてモデル化を行い，変形挙動を調べた．しかし，実験により見積もられたゲル相の物性を導入した結果，実験結果に較べ，応力やヒステリシスロスが低い値を示す等の課題を残していた．しかし，更なる実験により新たにシリカ粒子がゲル相により数珠繋ぎに連結した構造が観察された．そこで本章では，新たに観察された数珠繋ぎ構造についてモデル化を行い，実験結果と比較することで，数珠繋ぎ構造が変形挙動やヒステリシスロスに及ぼす影響を検討した．

5.1 数珠繋ぎ構造がシリカ充填ゴムの変形挙動に与える影響

本章では，カップリング剤を含んだゲル相によりシリカ粒子が連結した構造を持つシリカ充填ゴムの基本的な力学的特性を検討する．そのため，平面ひずみ状態で，円柱状シリカ粒子が周期性を持って分布し，ゲル相が粒子同士を数珠つなぎに連結した構造を形成するとした解析モデルを構築する．

図 5.1 にネットワーク構造を有するシリカ充填ゴムの TEM 画像 [4], 図 5.2 に数珠繋ぎ構造を有するシリカ充填ゴムの解析モデルを示す．これまでの解析におけるゲル相のネットワークがシリカ充填ゴムの変形に及ぼす影響の評価結果ならびに図 5.1 の実験結果を反映させ，ゲル相によって引張方向に粒子が連結する図 5.2 のモデルを構築した．また，ユニットセル内であっても，数珠繋ぎ構造の変形ならびに回転の自由度

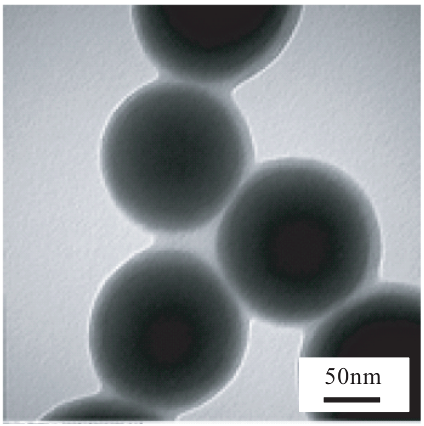

Fig.5.1 Observation of bumper-to-bumper structure of silica filled rubber by TEM.

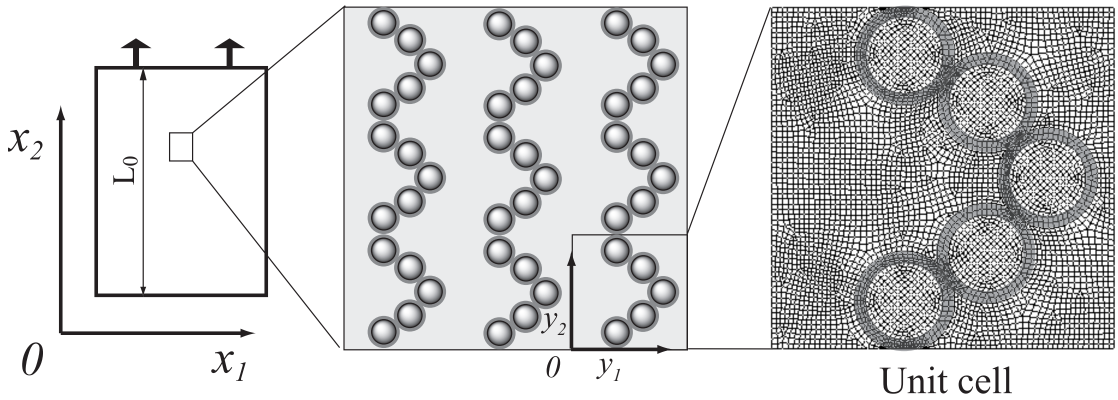

Fig.5.2 Simulation model of silica filled rubber with bumper-to-bumper structure.

を持たせるために，ユニットセル内で粒子による数珠が湾曲した配置とした．これまでと同様に，シリカ粒子含有率は f = 20 % とした．カップリング剤を含んだゲル相を灰色で示している．ゲル相の面積は全領域に対し 13.5 % とした．ゲル相の材料定数は実験結果より同定した **4.2** 節と同様とした．また，未充填ゴムの材料定数やその他の解析条件はこれまでの解析と同様とする．

図 5.3 に，**4.2** 節で示したネットワーク構造を有するモデルと今回解析を行った数珠繋ぎ構造を有するモデルでの解析結果と，実験結果の (a) 公称応力ーストレッチ関係と (b) ヒステリシスロスの比較を示す．これから，どちらのモデルも実験に較べ変形抵抗が少なく応力の値が低い値を示していることがわかる．ループの形状に注目すると，ネットワーク構造では高ストレッチ時における応力の立ち上がりは見られなかったが，

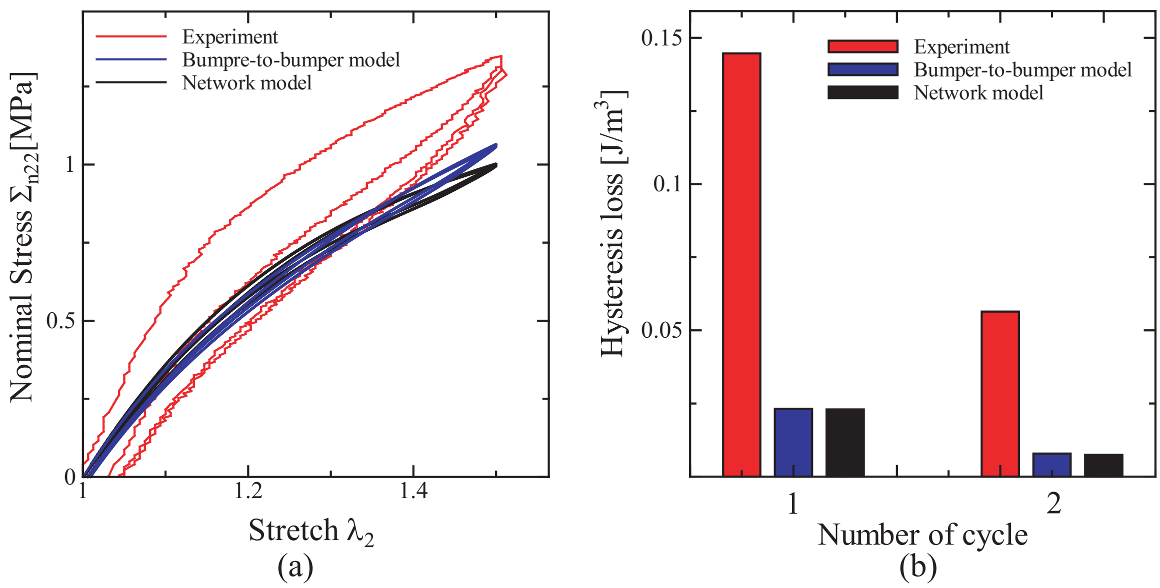

Fig.5.3 Comparison of (a) nominal stress-stretch relations and (b) Hysteresis loss evaluated by experiments and simulations.

数珠繋ぎ構造では，実験結果に見られる高ストレッチ時の応力立ち上がりを再現していることがわかる．またヒステリシスロスは両モデルに大きな差は見られず，実験に較べいずれも相当過小評価している．

このような要因を検討するため，ユニットセル内の応力及び分子鎖ストレッチの関係を調べた．図 5.4 に数珠繋ぎモデルとネットワークモデルにおける $\lambda_2 = 1.5$ の時の (a) 分子鎖ストレッチ λ_c の分布，(b) 引張方向の応力 σ_{22} の分布を示す．図 5.4(a) より，両モデル共に引張方向に粒子を連結するような領域において分子鎖ストレッチが上昇していることがわかる．しかし，数珠繋ぎモデルではネットワークモデルに較べ引張方向に連結する粒子の数が多いため，その値が高くなっている．このような高ストレッチ領域では分子鎖の配向硬化が進行し変形抵抗が増大する．特に，ゲル相はゴム相に較べからみ点数が多いため，配向硬化が進行しやすく，応力が集中していることがわかる．両モデルを比較するとその値はより分子鎖ストレッチの上昇していた数珠繋ぎモデルがネットワークモデルに較べ高くなっていることがわかる．このような要因から，図 5.3 に見られる高ストレッチ時の応力の立ち上がりが発生したと考えられる．

変形過程におけるゴム相の微視的な挙動を検討するため，図 5.5 に数珠繋ぎモデルとネットワークモデルに対して $\lambda_2 = 1.1, 1.3, 1.5$ の時の材料の回転 θ の分布，図 5.6 に引張方向の応力 σ_{22} の分布を示す．図 5.5 より，数珠繋ぎモデルでは，粒子やそれを連

結するゲル相において大きな回転が生じていることがわかる．このような回転量の高い領域では，変形が回転によって吸収されるため配向硬化が抑制され，応力が比較的低い値を示す．一方，ネットワークモデルでは，ゲル相の回転が少なく，粒子に関してはほぼ回転していないことがわかる．数珠繋ぎモデルではこのように，材料の回転により変形を吸収しているため，図 5.6 に示すように低ストレッチ時において，ゲル相における応力の上昇を回避し，ネットワークモデルと同程度の値を示している．しかし，変形が進行するにつれ，回転により吸収できない変形が増えることによりゲル相の応力が上昇し，高ストレッチ時の変形抵抗の増大を生みだしていると考えられる．以上のことから，シリカ充填ゴムの実験結果に見られる高ストレッチ時の変形抵抗の増大は，湾曲した数珠繋ぎ構造による低ストレッチ時の変形吸収によって生じていることが考えられる．また，数珠繋ぎ構造はヒステリシスロスに影響を及ぼさないことがわかった．

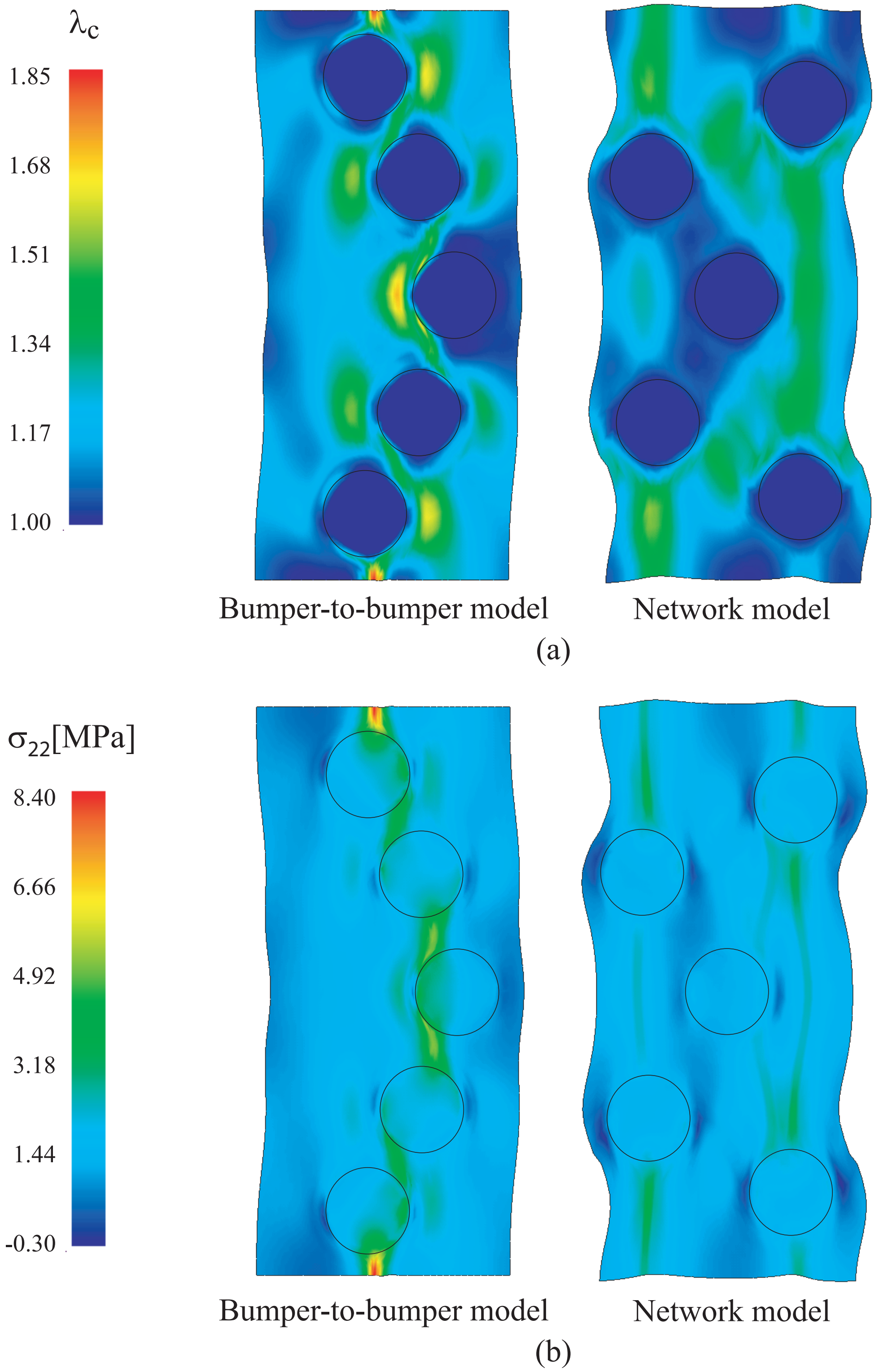

Fig.5.4 Distribution of (b) molecular chain stretch λ_c and (a) tensile stress σ_{22}.

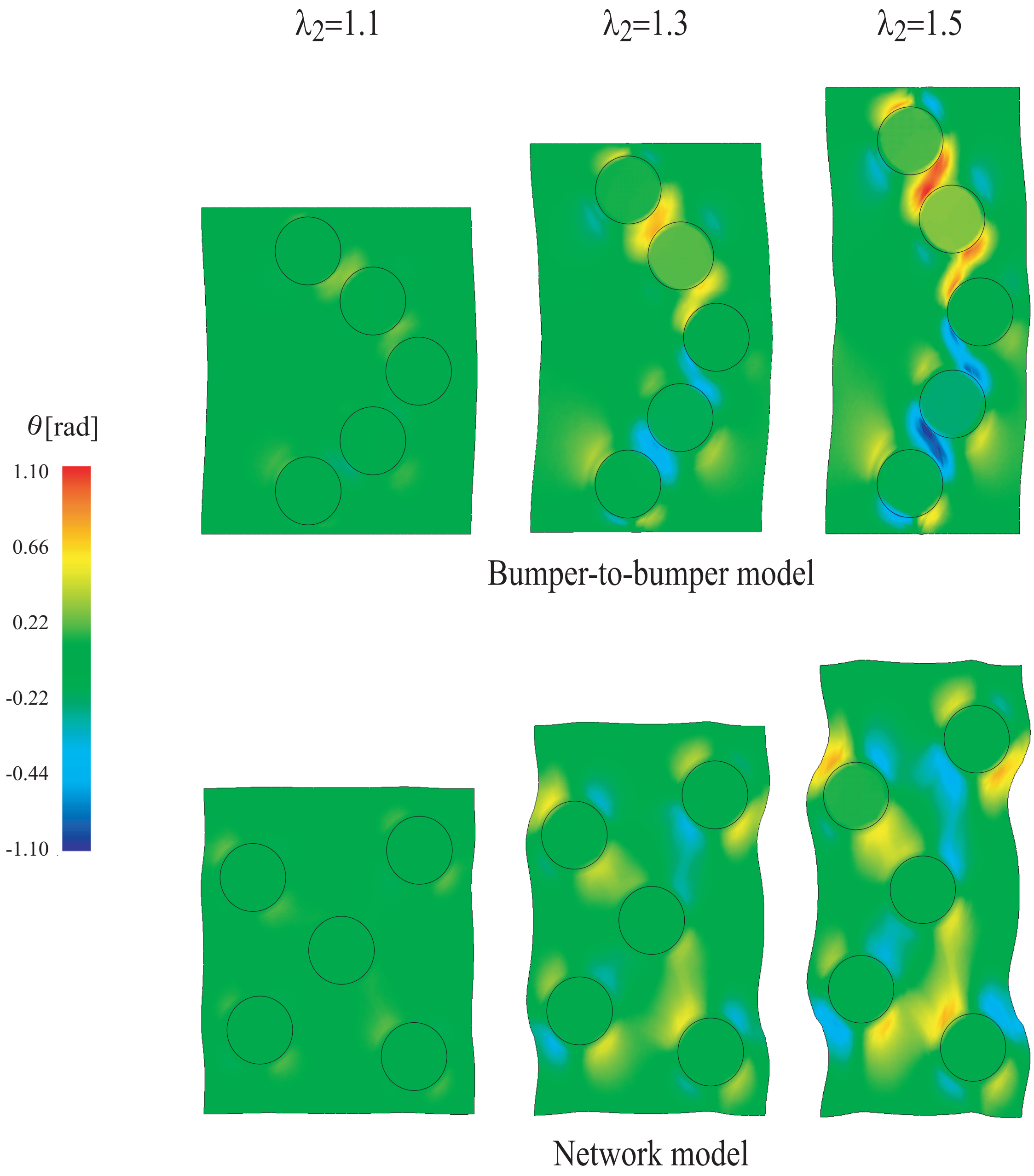

Fig.5.5 Distribution of rotation θ at various stretch λ_2.

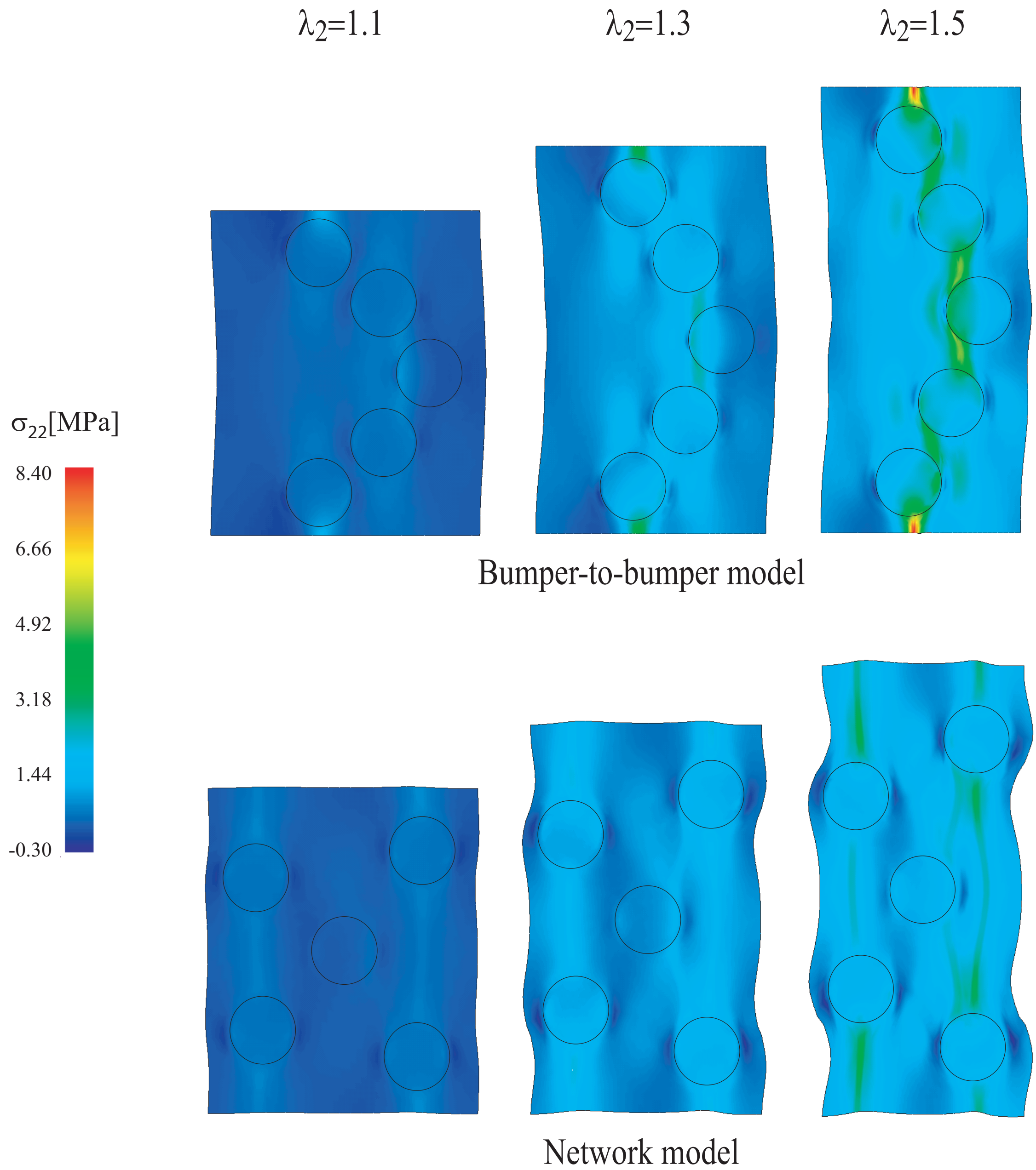

Fig.5.6 Distribution of tensile stress σ_{22} at various stretch λ_2.

5.2 数珠繋ぎ構造による圧縮方向への連結がシリカ充填ゴムの変形挙動に与える影響

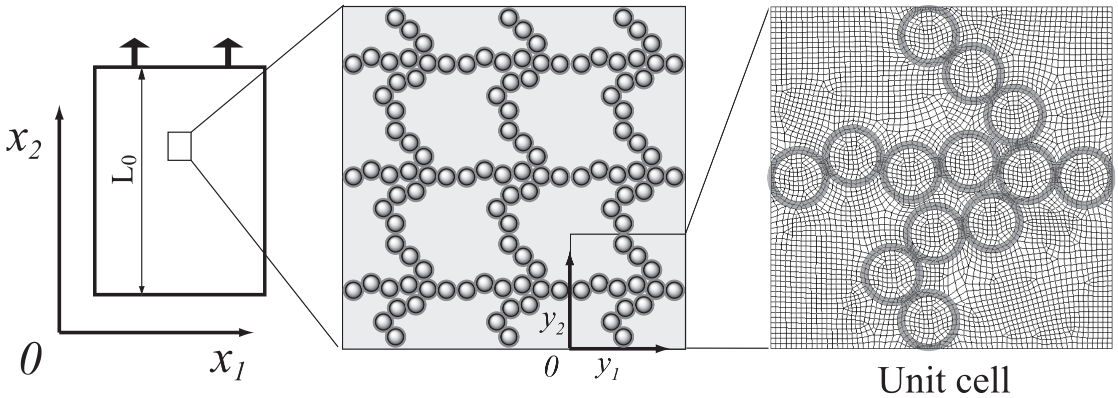

Fig.5.7 Simulation model of silica filled rubber with bumper-to-bumper structure.

前節では引張方向へシリカ粒子が数珠繋ぎになったモデルについて解析を行い，数珠繋ぎ構造がシリカ充填ゴム特有の変形挙動を再現し得ることがわかった．しかし，実際のシリカ充填ゴム中では粒子同士が引張方向のみならず，様々な方向に連結していると考えられる．そこ本節では図 5.7 に示すようにシリカ粒子が引張方向だけでなく圧縮方向にも連結した場合について解析を行い，シリカ粒子の圧縮方向への連結がシリカ充填ゴムの変形挙動に与える影響について検証する．これまでと同様に，シリカ粒子含有率は $f = 20$ %，ゲル相の面積は全領域に対し 13.5 % とした．それ以外の解析条件についても前節までと同様とする．これらの条件で 2 サイクルの繰り返し変形を与え，シリカ充填ゴムの粘弾性挙動を検討する．なお，最大伸びをこれまで同様 $\lambda_2 = 1.5$ まで解析を行った場合，ゲル相が限界ストレッチに達するため，$\lambda_2 = 1.25$ とした．

図 5.8 に，今回解析を行ったモデルと，**5.2** 節で解析を行った引張方向のみ粒子が連結したモデルの公称応力-ストレッチ関係の解析結果の比較を示す．また，実験との比較のため，実験による 1 サイクル目負荷時の公称応力-ストレッチ関係も示している．このように，今回解析を行ったモデルでは，引張方向のみにシリカ粒子が連結するモデルに較べ，全域において応力が高い値を示し，実験に近い結果になっていることがわかる．ヒステリシスロスについては若干上昇したものの，大きな変化は見られなかった．

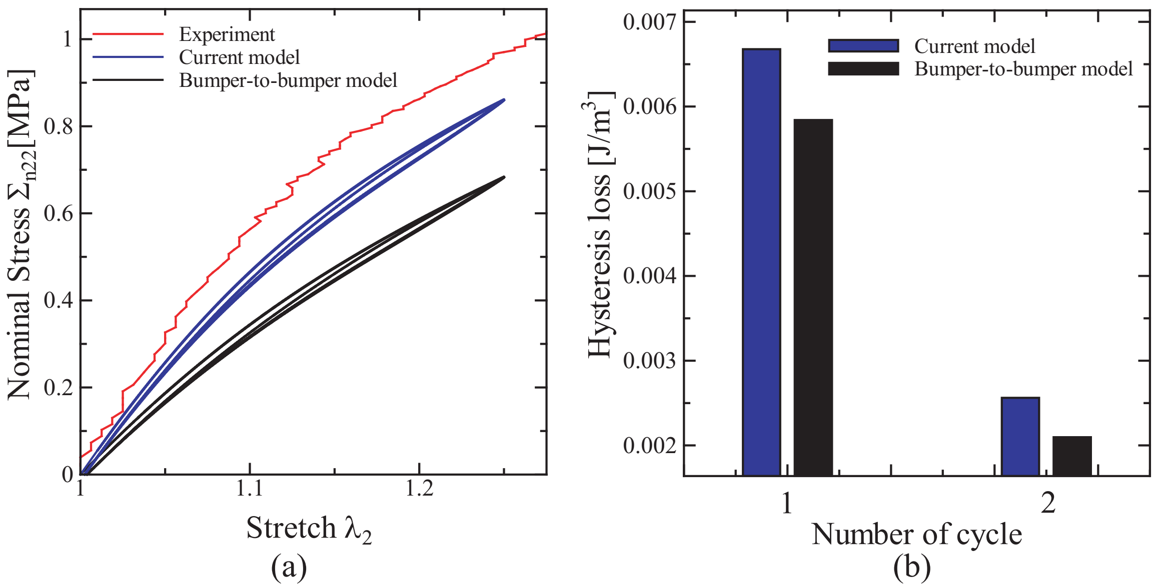

Fig.5.8 Comparison of (a) nominal stress-stretch relations and (b) Hysteresis loss.

続いて，ゴム相の微視的な変形挙動について調べる．図 5.9 に今回解析を行ったモデルと引張方向のみに数珠繋ぎになったモデルにおける $\lambda_2 = 1.25$ の時の (a) 分子鎖ストレッチ λ_c の分布，(b) 引張方向の応力 σ_{22} の分布を示す．これより，両モデル共に引張方向に粒子を連結する領域において分子鎖ストレッチが上昇していることがわかる．さらに，圧縮方向に粒子を連結する領域においても，変形を吸収するために圧縮方向に連結した粒子が引張方向に配向するような複雑な動きを呈し，それにより発生する分子鎖ストレッチの上昇が配向硬化に寄与していることがわかる．これにより，今回のモデルでは引張方向に粒子を連結するゲル相に加え，圧縮方向に粒子を連結するゲル相においても配向硬化が進行し応力の上昇をもたらしている．このような要因から，引張方向と圧縮方向へ粒子が数珠繋ぎになったモデルでは，引張方向のみに数珠つなぎになったモデルに較べ変形抵抗が増大し，図 5.8 に示す応力上昇が発生したことがわかった．以上の結果から，数珠繋ぎ構造を有するシリカ充填ゴムの力学的特性にはシリカ粒子の引張方向への連結だけでなく，圧縮方向への連結も大きく影響を及ぼすことがわかった．このようにシリカ充填ゴムの変形抵抗の上昇については，本シミュレーションによって実験結果の特徴的な傾向を説明できたと考えるが，ヒステリシスロスの過小評価については更なる改善を必要とする．今後は未充填ゴムやゲル相の粘弾性挙動に対して構成式の高度化や物性についても検討を行う必要性があると考えられる．

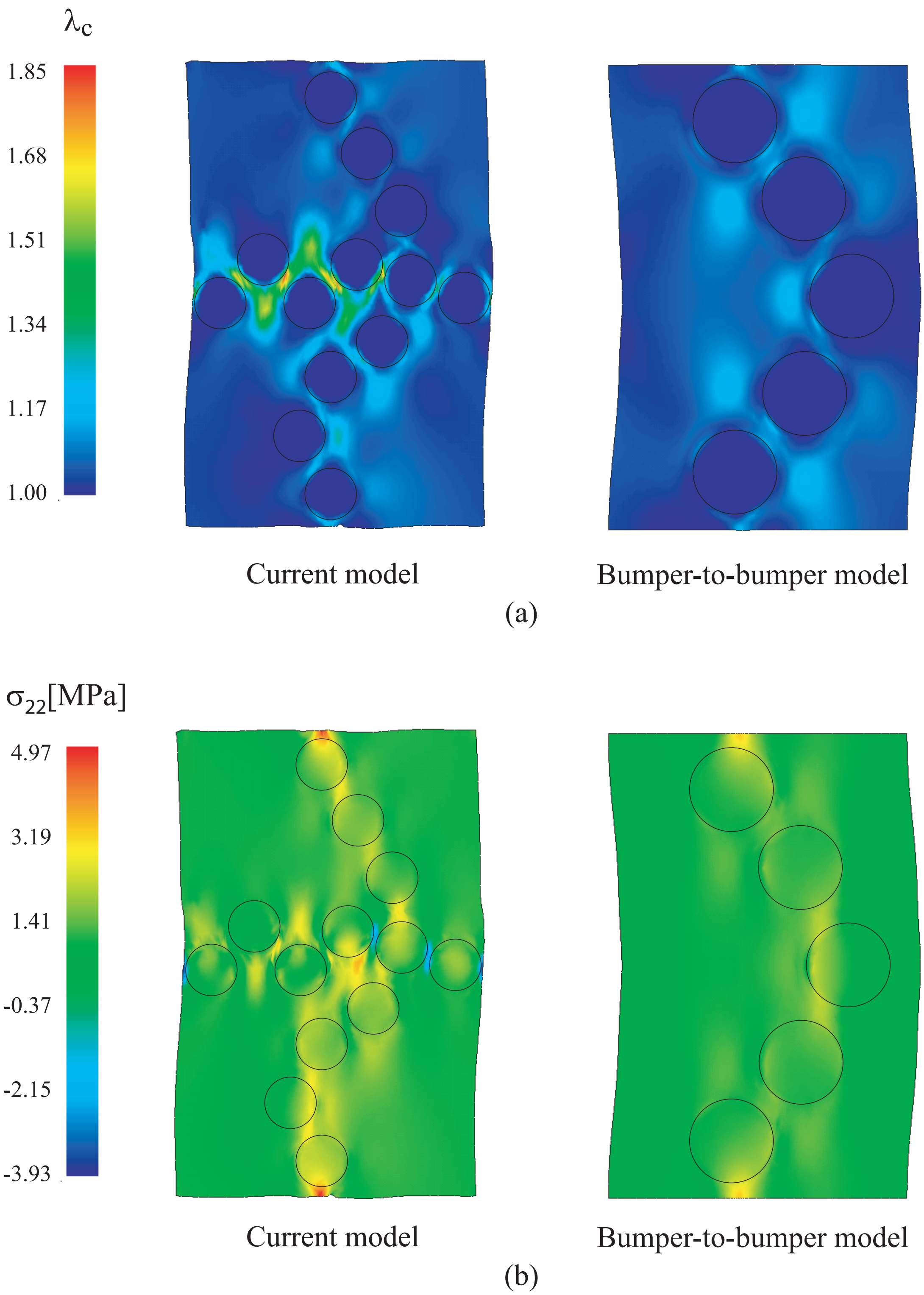

Fig.5.9 Distribution of (b) molecular chain stretch λ_c and (a) tensile stress σ_{22}.

第6章

結言

シリカ充填ゴムは，CB 充填ゴムとは異なる粒子分布形態やゴム部と界面との相互作用により幅広い力学特性を実現可能とする．本研究では，実験により確認されたゲル相のネットワーク構造や数珠繋ぎ構造を呈するシリカ充填ゴムの解析モデルを提案し，それに種々の実験事実を反映させたシミュレーションによってシリカ充填ゴムの内部構造が力学的特性に与える影響を検討した．以下に得られた結果をまとめて示す．

第 2 章では分子鎖網目理論に基づく粘弾性 8 鎖モデルを用い，ゴム粘弾性体の構成式を定式化した．さらに，分子鎖網目の接合点であるからみ点数が変形とともに変化することを許容する非アフィン分子鎖網目理論を導入した形式に粘弾性構成式を一般化し，それを更新ラグランジュ法に基づく均質化法に導入することにより，シリカ充填ゴムの微視的内部構造と巨視的な応答を関係付ける事を可能とする有限要素均質化法を定式化した．これは，以下の各章のシミュレーションに用いられ，シリカ充填ゴムの内部構造が力学的特性に与える影響を明らかにする．

第 3 章では，実験により観察された，ネットワーク構造を有するゲル相が存在するシリカ充填ゴムの解析モデルを構築した．ゲル相はカップリング剤の影響によりからみ点数が増加していることが考えられるため，未充填ゴムのセグメント数をパラメトリクに変化させ解析を行った．その結果，再負荷時の応力回復やサイクル終了時の応答の遅れ，カップリング剤の影響による変形抵抗の上昇などの実験において見られるシリカ充填ゴムの変形挙動の主要な特性を本モデルにおいて再現できることを確認した．次いで，シリカ粒子が分散した形態を有する場合と，粒子同士が近接し凝集した構造を有する場合について解析を行い，シリカ粒子分布形態が変形挙動に与える影響を評価した．凝集した構造では，分散した構造に較べ変形抵抗が増大することがわかった．さらに，実際のシリカ充填ゴムの変形挙動を再現するために，実験的事実に基づ

く種々のモデルについて解析を行い，比較することで適切なシリカ充填ゴムの解析モデルについて検証を行った．そして，シリカ粒子間でネットワーク構造を形成せず界面のみ存在するとしたモデルについて解析を行い，比較することによりネットワーク構造がシリカ充填ゴムの力学的特性に及ぼす影響を検討した．その結果，界面のみのモデルにおいても粒子を引張方向に連結する領域において，分子鎖ストレッチの上昇が生じているが，ネットワーク構造では，それに加えてゲル相の分子鎖ストレッチが上昇するため，配向硬化が一層進行し，ユニットセル全体の応力を上昇させていることがわかった．

第 4 章では，ゲル相においてからみ点数が増加すると示唆されていることを反映して，ゲル相のセグメント数 N^s を未充填ゴムに較べ少ない値で一定と仮定してきたゲル相について，検討を行った．まず，非アフィン分子鎖網目モデルをゲル相に適用し，そのヒステリシスロスに及ぼす影響を評価した．その結果，1 サイクル目の負荷時の応力が上昇し，ヒステリシスロスが増加することを確認した．しかしながら，2 サイクル目のヒステリシスロスには大きく影響しないことがわかった．次いで，新たに実験により見積もられたゲル相物性をシミュレーションモデルに導入し解析を行うことでゲル相物性がヒステリシスロスに与える影響を検討した．その結果，実験によって得られたストレッチの範囲のゲル相の特性を外挿することによってシミュレーションで生じる大きなストレッチ領域を評価した結果は，配向効果を過剰に抑制し，シリカ充填ゴムの変形挙動の良好な評価には至らないことが分かった．

第 5 章では，実験により新たに観察された数珠繋ぎ構造についてモデル化を行い，数珠繋ぎ構造が変形挙動やヒステリシスロスに及ぼす影響を検討した．伸長方向に連結する数珠繋ぎ構造を呈したシリカ充填ゴムについて解析し，ゲル相がネットワーク構造を呈するモデルとの比較を行うことにより，数珠繋ぎ構造を呈するモデルでは高ストレッチ時に変形抵抗が増大し実験結果に近い傾向を示した．これは，湾曲した数珠繋ぎ構造が低ストレッチ時には回転により変形を吸収するが，高ストレッチ時には変形が吸収できずゲル相の配向硬化が進行するためであることがわかった．次いで，引張方向だけでなく圧縮方向にもシリカ粒子が連結した構造について検討を行った．その結果，引張方向のみ連結した構造に較べ全域において高い応力を示し，実験結果に近い結果となった．これは，圧縮方向に連結した粒子が引張方向に配向するような複雑な動きを呈し，それにより発生する分子鎖ストレッチの上昇が配向硬化に寄与したことによる．また，数珠繋ぎ構造はヒステリシスロスの上昇には大きく影響しないこ

とがわかった.

以上のように，ネットワーク構造を呈するゲル相やシリカ粒子の数珠繋ぎ構造の存在を評価可能なシリカ充填ゴムのシミュレーションモデルを構築し，実験的に観察されるシリカ充填ゴムの変形抵抗の増加を表現できるものの，ヒステリシスロスが過小評価されることが明らかにされた．今後，未充填ゴムやゲル相の粘弾性挙動に対して構成式の高度化や大きなストレッチ域の物性の検討を行う必要がある．

参 考 文 献

(1) 深堀美英, 設計のための高分子の力学, (2000), 技報堂出版.

(2) Mullins, L., Thixotropic Behavior of Carbon Black in Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol.23, (1948), pp.281-300.

(3) Bergstöm, J.S. and Boyce, M.C., Constitutive Modeling of the Large Strain Time-Dependent Beahvior of Elastomers, *Journal of Mechanical Physics and Solids*, Vol.46, No.5(1998), pp.931-954.

(4) 住友ゴム工業株式会社, TEM 画像.

(5) Dannenberg, E.M., The Effects of Surface Chemical Interactions on the Properties of Filler-Reinforced Rubbers, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol.48, (1975), pp.410-444.

(6) O'Brien, J. et al., An NMR Investigation of the Interaction between Carbon Black and cis-Polybutadiene, *Macromolecules*, Vol.9, No.4(1976), pp.653-660.

(7) Tomita,Y.,Lu,W.and Furutani,Y.,Micro- to Macroscopic Deformation Behavior of Carbon Black-Filled Rubber Under Monotonic and Cyclic Straining,*Proc.CIMTEC2004,PartB*,(2004),pp.121-132.

(8) 古谷泰大, 内藤正登, 陸偉, 冨田佳宏, カーボンブラック充填ゴムの繰り返し変形挙動の評価, 日本機械学会論文集A編, Vol.71, No.708(2005), pp.1109-1115.

(9) Tomita,Y.,Azuma,K.,and Naito,M.,Strain-Rate-Dependent Deformation Behavior of Carbon-Black-Filled Rubber under Monotonic and Cyclic Straining, *Key Engineering Materials*,Vol.340,No.341(2007),pp.1017-1024.

(10) Wolff,S., Silanes in Tire Coupling After Ten Years - A Review, *Tire Society and Technology*,Vol.15,No.4(1987),pp.276-294.

(11) 松沢憲治, シリカ/シランフィラーシステムの化学とゴム補強性, 日本ゴム協会誌,Vol.78,No.6(2005),pp.211-217.

(12) Tomita, Y. and Tanaka, S., Prediction of Deformation Behavior of Glassy Polymers Based on Molecular Chain Network Model,*International Journal of Solids and Structures*, Vol.32, No.23(1995), pp.3423-3434.

(13) Tomita, Y., Adachi, T. and Tanaka, S., Modelling and Application of Constitutive Equation for Glassy Polymer Based on Nonaffine Network Theory, *European Journal of Mechanics, A/Solids*, Vol.16, No.5(1997), pp.745-755.

(14) Doi, M. and Edwards, S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*, (1986), Oxford University Press.

(15) Higa, Y. and Tomita, Y., Computational Prediction of Mechanical Properties of Nickel-based Superalloy with Gamma Prime Phase Precipitates, *Proceedings of ICM8,Advance Materials and Modeling of Mechanical Behavior*, Vol.Ⅲ, (1999), pp.1061-1066.

(16) 比嘉吉一, 冨田佳宏, 粒子強化型複合材の均質化法による変形挙動のモデル化とシミュレーション, 日本機械学会論文集A編, Vol.66, No.648(2000), pp.1441-1446.

(17) 田中文彦, 高分子の物理学, (1994), 裳華房.

(18) 冨田佳宏, ガラス状ポリマーの分子鎖網目理論による構成式と変形挙動のシミュレーション, 塑性と加工, Vol.37, No.424(1996), pp.485-491.

(19) Kuhn, W. and Grun, F., Beeziehuugen Zwischen Elastischen Konstanten und Dehuungsdoppelbrechung Hochelastischer Stoffe, *Kollooidzeitschrift*, Vol.101, (1942), pp.248-271.

(20) 土井正男, 小貫明, 高分子物理・相転移ダイナミクス, (1992), 岩波書店.

(21) James, H.M. and Guth, E., Theory of the elastic properties of rubber, *Journal of Chemical Physics*, Vol.11, (1943), pp.455-481.

(22) Wang, M.C. and Guth, E., Statistical Theory of Networks of Non-Gaussian Frexible Chains, *Journal of Chemical Physics*, Vol.20, No.7(1952), pp.1144-1157.

(23) Treloar, L.R.G., The Elasticity of a Network of Long-Chain Molecules-Ⅲ, *Transactions of the Faraday Society*, Vol.42, (1946), pp.83-94.

(24) Flory, P.J. and Rehner, J., Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks, *Journal of Chemical Physics*, Vol.11, No.11(1943), pp.512-520.

(25) Arruda, E.M. and Boyce, M.C., A Three-Dimensional Constitutive Model for the Large Stretch Behavior of Rubber Elastic Materials, *Journal of Mechanical Physics and Solids*, Vol.41, No.2(1993), pp.389-412.

(26) Tomita,Y.,Azuma,K.and Naito,M.,*Int.J.Mech.Sci.*, Vol50, No.5,(2008),pp856-868.

(27) Green, A.E. and Zerna, W., *Theoretical Elasticity*, (1968), Oxford University Press.

(28) Truesdell, C. and Noll, W., The Non-Linear Field Theories of Mechanics, *Springer-Verlag*, (1965).

(29) Boyce, M.C., Weber, G.G. and Parks, D.M., On the Kinematics of Finite Strain Plasticity, *International Journal of Plasticity*, Vol.37, No.5(1989), pp.647-665.

(30) 北川浩, 弾・塑性力学ー非線形解析のための基礎理論ー, (1987), 裳華房.

(31) 久田俊明, 非線形有限要素法のためのテンソル解析の基礎, (1992), 丸善.

(32) Boyce, M.C., Parks, D.M. and Argon, A.S., Inelastic Deformation of Glassy Polymers. Part I :Rate Dependent Constitutive Model, *Mechanics of Materials*, Vol.7, (1988), pp.15-33.

(33) Gennes, P.G. de., Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *Journal of Chemical Physics*, Vol.55, (1971), pp.572.

(34) Raha, S. and Bowden, P.B., Birefringence of Plastically Deformed Polymethyl Methacrylate, *Polymer*, Vol.13, (1972), pp.174-183.

(35) Botto,P.A., Duckket,R.A. and Ward,I.M., The Yield and Thermoelastic Properties of Oriented Polymethyl Methacrylate, *Polymer*, Vol.28, (1987), pp.257-262.

(36) 冨田佳宏, 数値弾塑性力学, (1990), 養賢堂.

(37) Guedes, J.M. and Kikuchi, N., Preprocessing and Postprocessing for Materials Based on the Homogenization Method with Adaptive Finite Element Methods, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering.*, Vol.83, No.2(1990), pp.143-198.

付録A

非圧縮性ゴム粘弾性体の構成式の速度形式表示

式 (2.10) の速度形を導出する．

$$\sigma_i = \frac{1}{3}\left\{C_\alpha^R\sqrt{N_\alpha}\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_c}{\sqrt{N_\alpha}}\right) + C_\beta^R\sqrt{N_\beta}\frac{1}{\lambda_\gamma}\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_\beta}{\sqrt{N_\beta}}\right)\right\}\frac{\lambda_i^2}{\lambda_c} + \frac{1}{3}\left\{C_{\alpha B}^R\sqrt{N_{\alpha B}}\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_{cB}}{\sqrt{N_{\alpha A}}}\right)\right\}\frac{{\lambda_i^2}'}{\lambda_c} - p \tag{A.1}$$

式 (A.1) を左 Cauchy-Green 変形テンソル A_{ij} を用いて表すと，

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{3}\left\{C_\alpha^R\sqrt{N_\alpha}\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_c}{\sqrt{N_\alpha}}\right) + C_\beta^R\sqrt{N_\beta}\frac{1}{\lambda_\gamma}\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_\beta}{\sqrt{N_\beta}}\right)\right\}\frac{\lambda_i^2}{\lambda_c} + \frac{1}{3}\left\{C_{\alpha B}^R\sqrt{N_{\alpha B}}\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_{cB}}{\sqrt{N_{\alpha A}}}\right)\right\}\frac{{\lambda_i^2}'}{\lambda_c} - p\delta_{ij} \tag{A.2}$$

となる．続いて，下記の関係式

$$\overset{\triangledown}{\boldsymbol{\sigma}} = \dot{\boldsymbol{\sigma}} - \boldsymbol{W}\boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{W},$$

$$\dot{I}_1 = (\mathrm{tr}\boldsymbol{A})^{\cdot} = 2\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{D},$$

$$\dot{\boldsymbol{A}} = (\boldsymbol{D}+\boldsymbol{W})\boldsymbol{A} + \boldsymbol{A}(\boldsymbol{D}-\boldsymbol{W})$$

を用いることにより，式 (A.2) の速度形式表示は次式になる．

$$\overset{\triangledown}{\sigma}_{ij} = \frac{1}{3}\left[\left\{C_\alpha^R\sqrt{N_\alpha}\left(\frac{\zeta}{\sqrt{N_\alpha}} - \frac{L}{\lambda_c}\right) + \frac{C_\beta^R\sqrt{N_\beta}}{\lambda_\gamma}\left(\frac{\zeta'}{\lambda_\gamma\sqrt{N_\beta}} - \frac{L'}{\lambda_c}\right)\right\}A_{ij}A_{kl}/A_{mm} + \left\{\frac{LC_\alpha^R\sqrt{N_\alpha}}{\lambda_c} + \frac{L'C_\beta^R\sqrt{N_\beta}}{\lambda_c}\right\}\{\delta_{ik}A_{jl} + A_{ik}\delta_{jl}\}\right]\dot{\varepsilon}_{kl}$$

$$
-\frac{C_\beta^R\sqrt{N_\beta}\dot{\lambda}_\gamma}{\lambda_\gamma^2\sqrt{3A_{mm}}}\left(L'+\frac{\lambda_\beta\zeta'}{\sqrt{N_\beta}}\right)A_{ij}+\frac{1}{3}\left[\left\{C_{\alpha B}^R\sqrt{N_{\alpha B}}\left(\frac{\zeta''}{\sqrt{N_{\alpha B}}}-\frac{L''}{\lambda_{cB}}\right)\right\}A'_{ij}A'_{kl}/A'_{mm}\right.
$$

$$
\left.+\frac{L''C_{\alpha B}^R\sqrt{N_{\alpha B}}}{\lambda_{cB}}\left\{\delta_{ik}A'_{jl}+A'_{ik}\delta_{jl}\right\}\right]\left(\dot{\varepsilon}_{kl}-\dot{\varepsilon}_{kl}^p\right)-\dot{p}\delta_{ij} \tag{A.3}
$$

ただし，$\overset{\triangledown}{\sigma}_{ij}$ は Cauchy 応力の Jaumann 速度で，I_1 は左 Cauchy-Green 変形テンソル A_{ij} の第 1 主不変量で，$I_1=\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2$ となる．$\boldsymbol{D}$ は変形速度テンソルで，$\boldsymbol{W}$ はスピンテンソルである．tr はトレースを表す．

最後に，体積一定の条件下で，式 (A.3) に示す Cauchy 応力の Jaumann 速度 $\overset{\triangledown}{\sigma}_{ij}$ を Kirchhoff 応力の Jaumann 速度 $\overset{\triangledown}{S}_{ij}$ で置き換えても本質的な差はないことと，変形速度テンソル $\boldsymbol{D}$ をひずみ速度テンソル $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$ で置き換えることにより，非圧縮性ゴム弾性体の構成式の速度形式表示は次式になる．

$$
\overset{\triangledown}{S}_{ij}=\frac{1}{3}\left[\left\{C_\alpha^R\sqrt{N_\alpha}\left(\frac{\zeta}{\sqrt{N_\alpha}}-\frac{L}{\lambda_c}\right)+\frac{C_\beta^R\sqrt{N_\beta}}{\lambda_\gamma}\left(\frac{\zeta'}{\lambda_\gamma\sqrt{N_\beta}}-\frac{L'}{\lambda_c}\right)\right\}A_{ij}A_{kl}/A_{mm}\right.
$$

$$
\left.+\left\{\frac{LC_\alpha^R\sqrt{N_\alpha}}{\lambda_c}+\frac{L'C_\beta^R\sqrt{N_\beta}}{\lambda_c}\right\}\left\{\delta_{ik}A_{jl}+A_{ik}\delta_{jl}\right\}\right]\dot{\varepsilon}_{kl}
$$

$$
-\frac{C_\beta^R\sqrt{N_\beta}\dot{\lambda}_\gamma}{\lambda_\gamma^2\sqrt{3A_{mm}}}\left(L'+\frac{\lambda_\beta\zeta'}{\sqrt{N_\beta}}\right)A_{ij}+\frac{1}{3}\left[\left\{C_{\alpha B}^R\sqrt{N_{\alpha B}}\left(\frac{\zeta''}{\sqrt{N_{\alpha B}}}-\frac{L''}{\lambda_{cB}}\right)\right\}A'_{ij}A'_{kl}/A'_{mm}\right.
$$

$$
\left.+\frac{L''C_{\alpha B}^R\sqrt{N_{\alpha B}}}{\lambda_{cB}}\left\{\delta_{ik}A'_{jl}+A'_{ik}\delta_{jl}\right\}\right]\left(\dot{\varepsilon}_{kl}-\dot{\varepsilon}_{kl}^p\right)-\dot{p}\delta_{ij} \tag{A.4}
$$

ここで，$\sqrt{N}$ は分子鎖の限界伸び比を表す．$\zeta=\frac{d}{dx}\mathcal{L}^{-1}(x)\Big|_{x=\sqrt{\frac{I_1}{3N}}}=\frac{\beta^2}{1-\beta^2\mathrm{csch}^2\beta}$ である．

付録B

$[\phi]$,$[\mathbf{B}]$,$[\mathbf{E}]$,$\{\psi\}$の具体形

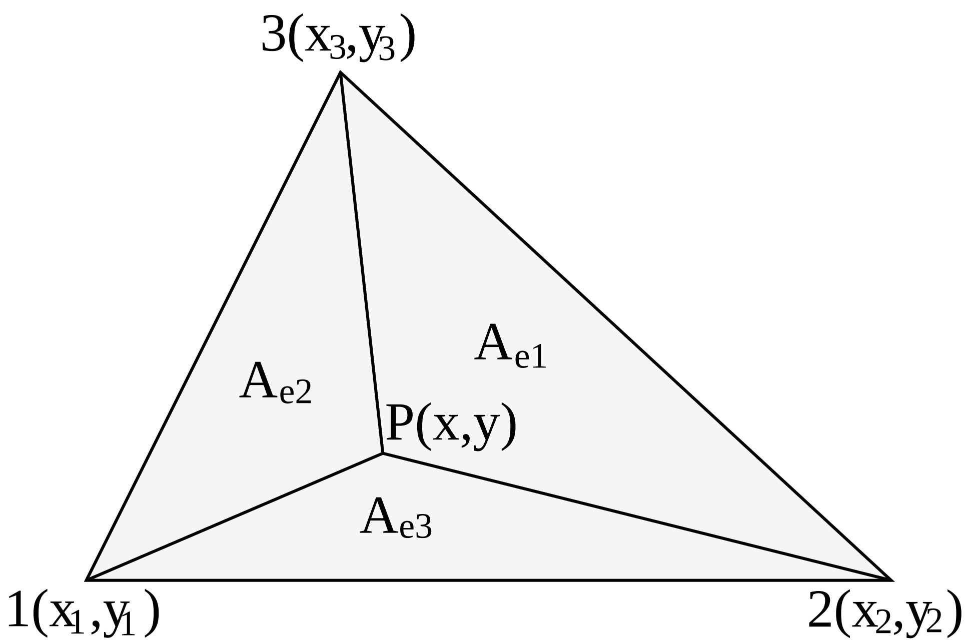

Fig.B.1 Triangle Element

要素は図 B.1 に示すような三角形 1 次要素を用いるので，形状マトリクス $[\phi]$ 及び $\{\psi\}$ は次のようになる．

$$\{T\} = \{\psi\}^T\{\theta\} \quad , \quad \{\psi\}^T = \{\psi_1 \ \psi_2 \ \psi_3\}^T \tag{B.1}$$

$$\{v\} = \begin{Bmatrix} v_x \\ v_y \end{Bmatrix} = [\phi]\{\dot{\delta}\} \tag{B.2}$$

$$[\phi] = [\ [\phi_1][\phi_2][\phi_3]\ ] \tag{B.3}$$

$$[\phi_i] = \begin{bmatrix} \psi_i & 0 \\ 0 & \psi_i \end{bmatrix} \tag{B.4}$$

ここで，ψ_i は形状関数である．図 B.1 のように節点 1,2,3 の座標をそれぞれ $(x_1\ ,\ y_1)$, $(x_2\ ,\ y_2)$,$(x_3\ ,\ y_3)$ とし，要素内の任意の点 P の座標を (x, y) とすると，全体の面積 A_e, A_{e1},A_{e2},A_{e3} は次のように表せる．

$$2A_e = \det\begin{bmatrix}1 & x_1 & y_1\\ 1 & x_2 & y_2\\ 1 & x_3 & y_3\end{bmatrix} \quad , \quad 2A_{e1} = \det\begin{bmatrix}1 & x & y\\ 1 & x_2 & y_2\\ 1 & x_3 & y_3\end{bmatrix} \tag{B.5}$$

$$2A_{e2} = \det\begin{bmatrix}1 & x & y\\ 1 & x_3 & y_3\\ 1 & x_1 & y_1\end{bmatrix} \quad , \quad 2A_{e3} = \det\begin{bmatrix}1 & x & y\\ 1 & x_1 & y_1\\ 1 & x_2 & y_2\end{bmatrix} \tag{B.6}$$

上式を用いて形状関数 ψ_1,ψ_2,ψ_3 は次式のようになる．

$$\psi_1 = \frac{A_{e1}}{A_e} \quad , \quad \psi_2 = \frac{A_{e2}}{A_e} \quad , \quad \psi_3 = \frac{A_{e3}}{A_e} \tag{B.7}$$

次にマトリクス [B],[E] は平面問題では次のようになる．

$$\{\dot{\varepsilon}\} = \begin{Bmatrix}\dot{\varepsilon}_{xx}\\ \dot{\varepsilon}_{yy}\\ 2\dot{\varepsilon}_{xy}\end{Bmatrix} = [B]\{\dot{\delta}\} \tag{B.8}$$

$$[B] = [\ [B_1][B_2][B_3]\ ] \tag{B.9}$$

$$[B_i] = \begin{bmatrix}\psi_{i,x} & 0\\ 0 & \psi_{i,y}\\ \psi_{i,y} & \psi_{i,x}\end{bmatrix} \tag{B.10}$$

$$\{q\} = \begin{Bmatrix}v_{x,x}\\ v_{y,y}\\ v_{x,y}\\ v_{y,x}\end{Bmatrix} = [E]\{\dot{\delta}\} \tag{B.11}$$

$$[E] = [\ [E_1][E_2][E_3]\ ] \tag{B.12}$$

$$[E_i] = \begin{bmatrix}\psi_{i,x} & 0\\ 0 & \psi_{i,y}\\ \psi_{i,y} & 0\\ 0 & \psi_{i,x}\end{bmatrix} \tag{B.13}$$

付録C

関連発表論文・講演論文

学術論文

▷ <u>望月利紀</u>，北村真瑠久，内藤正登，屋代如月，冨田佳宏，シリカ充填ゴムのモデル化と変形挙動の評価，日本機械学会論文集 A 編，掲載予定

学術講演

▷ <u>望月利紀</u>，北村真瑠久，内藤正登，屋代如月，冨田佳宏，ゲル相ネットワーク構造を呈するシリカ充填ゴムの粘弾性挙動のモデル化とシミュレーション，M&M2009 材料力学カンファレンス論文集，No.09-03(2009)，pp.237-238.

▷ <u>望月利紀</u>，北村真瑠久，内藤正登，屋代如月，冨田佳宏，ゲル相ネットワーク構造を呈したシリカ充填ゴムのモデル化と数値シミュレーション，日本機械学会第22回計算力学講演論文集，No.09-21(2009)，pp.633-634.

▷ 北村真瑠久，<u>望月利紀</u>，内藤正登，屋代如月，冨田佳宏，分子鎖網目理論に基づくシリカ充填ゴムの界面特性のモデル化とシミュレーションによる評価，日本機械学会第22回計算力学講演論文集，No.09-21(2009)，pp.635-636.

▷ Yoshihiro Tomita, Masato naito, <u>Toshiki Mochizuki</u>, Deformation Behavior of Silica-Filled Rubber under Monotonic and Cyclic Straining, *Proceeding of 10th Asia-Pacific conference on Engineering Plasticity and its Applications*, E0369(2010), pp.1-5.

▷ <u>望月利紀</u>，北村真瑠久，内藤正登，屋代如月，冨田佳宏，シリカ充填ゴムの微視組織のモデル化と変形挙動のシミュレーション，日本機械学会第23回計算力学講演論文集，(2010)

▷ Y. Tomita, M. naito, T. Mochizuki, Mechanical Response of Silica Filled Rubber, *Proceeding of International Symposium on Plasticity and Its Current Applications*, (2010), pp.1-3.

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，著者が大学在籍時より研究全般に渡り懇切丁寧な御教授，御指導を賜るとともに，貴重な研究発表の機会や素晴らしい研究環境を提供して頂いた福井工業大学工学部機械工学科　冨田佳宏教授に深甚な感謝の意を表します．また，多くの御助言，御教示を賜るとともに素晴らしい研究環境を提供して頂いた，田中克志教授，阪上隆英教授に心より感謝致します．

本論文を作成するにあたり，丁寧かつ熱心なご指導を賜りました屋代如月准教授に心より感謝の意を表します．本研究に対して貴重な御助言と御指導，有益な議論を賜りました長谷部忠司准教授，木之下博助教に深く感謝いたします．また，研究活動が円滑に行えるよう数々の便宜をはかって頂きました古宇田由夫技術職員に心より感謝の意を表します．

本研究を進めるうえで，貴重な御助言と数々の便宜をはかって頂きました内藤正登氏（住友ゴム工業株式会社）をはじめ，本研究において実験データを提供していただいた住友ゴム工業株式会社の諸氏に厚く御礼申し上げます．

同じ研究テーマに取り組み，有益な討論と適切なご指摘を頂いた，近堂将規氏（現中部電力株式会社），北村真瑠久氏（現株式会社デンソー）に心から感謝致します．また，後輩として活発な議論を交わした中田伸哉氏に感謝致します．

日々の研究活動において，同輩として互いに切磋琢磨し，時には励ましあった芦田雅樹氏，蟹川淳氏，岸本和也氏，坂田了介氏，常見祐介氏，福田晃司氏，睦門賢憲氏，村上智宣氏，相賀裕太郎氏，金谷敬輔氏，初田祐貴氏，原田将伍氏，森田泰博氏に厚く御礼申し上げます．また，表面・界面工学研究室諸氏ならびに，固体力学研究室諸氏には今日に至るまで数々の御支援と御協力を頂きましたので，ここに記し感謝の意を表します．

最後に，6 年間の長きに渡る学生生活において，多大な支援と理解を頂いた両親に，敬意と感謝の意を表します．