

# 接着関連の材料評価について

佐々木 裕

東亜合成株式会社

August 24, 2022

# Outline

- ① やりたいこと
  - やりたいこと
  - シミュレーションの利用
- ② バルクの破壊
  - 固体バルクの力学応答
  - 破壊のモード
  - 破壊工学の考え方
- ③ 実験の対象
  - ガラス状態
  - ゴム状態
- ④ 降伏挙動
  - ソフトマターの非線形挙動
  - 降伏挙動のミクロなモデル

- ① やりたいこと
  - やりたいこと
  - シミュレーションの利用
- ② バルクの破壊
  - 固体バルクの力学応答
  - 破壊のモード
  - 破壊工学の考え方
- ③ 実験の対象
  - ガラス状態
  - ゴム状態
- ④ 降伏挙動
  - ソフトマターの非線形挙動
  - 降伏挙動のミクロなモデル

# やりたいこと

- 物質の強さの発現機構について、もっと知りたい。
- 適切なモデル化で、破壊について検討したい。
  - 変形時のエネルギー散逸についても知りたい。
  - 実実験との比較で、降伏挙動をもっと知りたい。
  - 高分子材料のヤング率についても。

# シミュレーションの有効性

- 理想化した議論
  - 数学的モデルとの整合性
  - ポテンシャル場：状態量、エネルギー
  - 熱力学的な平衡状態も仮定しやすい
- モデル化の条件や領域が明確
  - 境界条件：ノイマン、デリクレ、周期等
  - 拘束条件：NPT 等のアンサンブル
- シミュレーションの方法
  - MD：ニュートン力学で粒子化
  - 濃度場 SCF：ポリマー濃度場を密度汎関数

# シミュレーションの有効性

逆に言えば、

実事象と合わないときは。

- 理想化のやり方が悪い
- モデル化の条件や領域が不適切
- シミュレーションの選択が良くない

# 物理モデリングとシミュレーション

## 最近のシミュレーションのトレンド

- 大規模計算（異なる階層を一気に）
- 詳細構造（フルアトミスティック）

大量の計算資源を必要とし、Project 化。

## 私のやりたいこと

- 注目する事象のターゲットを明確にした
- 的確な物理モデルの構築
- 容易に実行可能な安価なシミュレーション
  - 適正なレベルで粗視化必要十分な大きさのシステム

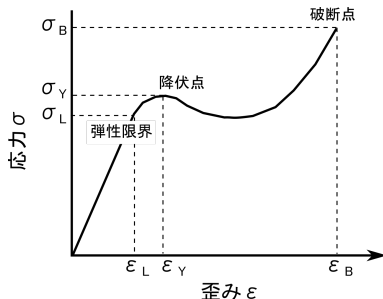
**実事象とのバリデーションが重要**

- ① やりたいこと
  - やりたいこと
  - シミュレーションの利用
- ② バルクの破壊
  - 固体バルクの力学応答
  - 破壊のモード
  - 破壊工学の考え方
- ③ 実験の対象
  - ガラス状態
  - ゴム状態
- ④ 降伏挙動
  - ソフトマターの非線形挙動
  - 降伏挙動のミクロなモデル



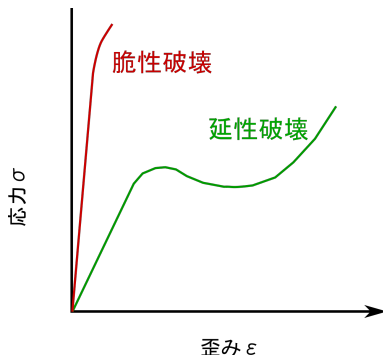
# 一般的な応力 - 歪み曲線

- 線形領域（～弾性限界）：
  - この段階までの変形は可逆
  - 「内部構造は変化しない」
- 弾性限界から降伏点：
  - 直線から外れて応力が極大
  - 「不可逆な内部構造の変化が生じはじめる」
- 降伏点以降：
  - 塑性変形が進行し、破断
  - 破断点近傍で、「局所的な高分子鎖の切断 ⇒ マクロな破壊」



# 脆性破壊と延性破壊

- 脆性破壊：
  - 弾性限界を超えると、
  - 巨視的な亀裂が生じ、
  - 分離し破壊
- 延性破壊：
  - 降伏点が存在し、
  - 降伏歪以上でも、
  - 延性を示す



**塑性変形** 弾性限界を超えた外力の印加により生じた歪みのうち、除荷後にも残る永久歪み。

**脆性および延性破壊** 主として、塑性変形時に発生する破壊。

# 破壊工学の考え方

系中にクラックが存在することを前提に

- 「クラック近傍での応力集中を如何に抑制するか」

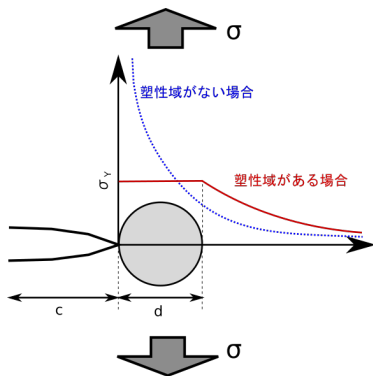
マクロとミクロをつなげると

- 応力拡大係数  $K_I$  で評価

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi c}$$

- クラック進展の抑制  
⇒ 先端での局所降伏  
降伏応力  $\sigma_Y$  に反比例

$$d \propto \left( \frac{K_I}{\sigma_Y} \right)^2$$



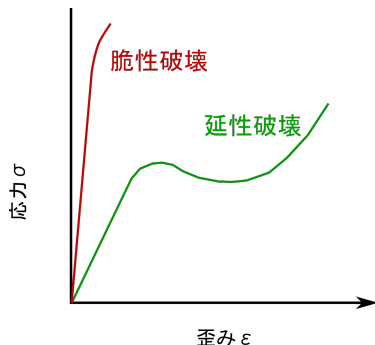
# 降伏挙動と破壊モード

ガラス状態の高分子材料では、

## 破壊のモード（巨視的）

脆性破壊  $\Leftrightarrow$  延性破壊

脆性破壊は、降伏前にミクロなクラックが進展した破壊とも考えられる。



## 延性破壊モードにするために

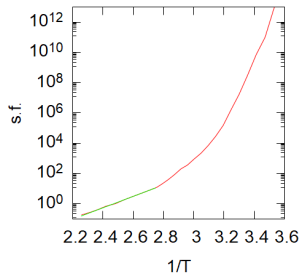
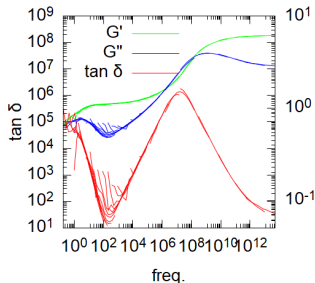
- 局所的な降伏が必須。
- クレイズののような局所的な破壊も含む
- 一般に、高分子材料の降伏は不可逆。

- ① やりたいこと
  - やりたいこと
  - シミュレーションの利用
- ② バルクの破壊
  - 固体バルクの力学応答
  - 破壊のモード
  - 破壊工学の考え方
- ③ 実験の対象
  - ガラス状態
  - ゴム状態
- ④ 降伏挙動
  - ソフトマターの非線形挙動
  - 降伏挙動のミクロなモデル

## ガラス状態での評価

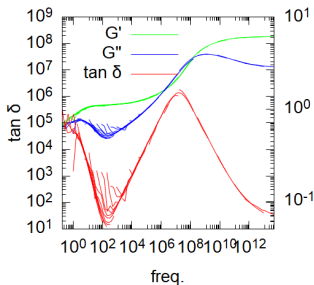
- 検討対象
  - ポリカーボネートのエンタルピー緩和
  - エポキシ接着剤での確認
- 降伏等の緩和現象の時間温度依存性を確認
  - 延性破壊から脆性への転移と関係づける
  - 破壊挙動も速度と温度を明確に

## 林先生のサンプル

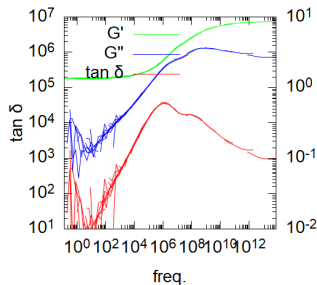


- この周波数分散は 130 °C を基準
- その温度であれば流動してもおかしくない
- 90 °C ぐらいから、アレニウス挙動
- この温度ぐらいから流動が開始

## 林先生のサンプル（触媒量の比較）



Cat.=5 wt%



Cat.=1 wt%

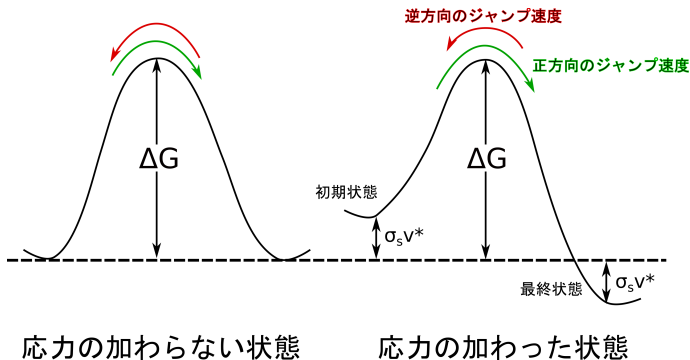
- 左のサンプルは主緩和が大きくてきれい
- 触媒量が少ないと主緩和が小さくて複数
- 流動が見られない



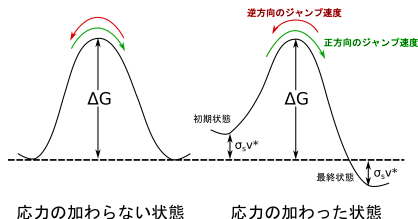
- ① やりたいこと
  - やりたいこと
  - シミュレーションの利用
- ② バルクの破壊
  - 固体バルクの力学応答
  - 破壊のモード
  - 破壊工学の考え方
- ③ 実験の対象
  - ガラス状態
  - ゴム状態
- ④ 降伏挙動
  - ソフトマターの非線形挙動
  - 降伏挙動のミクロなモデル

## Eyring の流動モデル

- 活性化エネルギー ( $\Delta G$ ) の山を超えて、粒子が移動
- 応力がなければ、両方向の移動が同一
- 応力印加により、移動の不均一（流動）
- 応力に粒子が占める体積（のようなもの） $v^*$  を乗じてエネルギーの次元



# Eyring の流動モデル



$$R_0 = R_f = R_r = \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \begin{cases} R_f = \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G - \sigma_s v^*}{RT}\right) \\ R_r = \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G + \sigma_s v^*}{RT}\right) \end{cases}$$

$$\alpha = \frac{1}{h} \frac{F^\ddagger}{F_0^\ddagger}$$

$h$  はプランクの定数、 $F^\ddagger, F_0^\ddagger$  は、それぞれ、励起状態及び基底状態の分子の分配関数

## Eyring の流動モデル

応力  $\sigma_s$  が印加された場合、  
セグメント（体積  $v^*$ ）の移動速度  $R$  は、

$$\begin{aligned}
 R &= R_f - R_r \\
 &= \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G - \sigma_s v^*}{k_B T}\right) - \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G + \sigma_s v^*}{k_B T}\right) \\
 &= \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\sigma_s v^*}{k_B T}\right) - \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\sigma_s v^*}{k_B T}\right) \\
 &= \alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \left\{ \exp\left(\frac{\sigma_s v^*}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-\sigma_s v^*}{k_B T}\right) \right\} \\
 &= 2\alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\sigma_s v^*}{k_B T}\right)
 \end{aligned}$$

## アンドレードの粘度式

印加応力が非常に小さいか、粒子が小さいとき、分母の熱ゆらぎに比べて分子が非常に小さいとみなせて、

$$\frac{\sigma_s v^*}{k_B T} \ll 1 \rightarrow \sinh(x) \simeq x$$

$$\therefore R \simeq 2\alpha k_B T \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \frac{\sigma_s v^*}{k_B T} = 2\alpha \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \sigma_s v^*$$

上式中の  $R$  は単位時間あたりの粒子の移動量

そこで、 $R$  をずりせん断速度  $\frac{R}{v^*} = \dot{\gamma}$  とみなせば、

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \text{ より}$$

# アンドレードの粘度式

アンドレードの粘度式である下式を得る。

$$\eta = A \exp \left( \frac{\Delta G}{k_B T} \right)$$

これは、粘度が応力に依存しないというニュートン流動を表している。

## ソフトマターの非線形性

印加応力が高い、移動する粒子が大きい場合、

$$\frac{\sigma_s v^*}{k_B T} \gg 1 \Rightarrow \exp(x)$$
$$\therefore R \simeq 2R_0 \exp\left(\frac{\sigma_s v^*}{k_B T}\right)$$

となり、応力に依存した非線形性が生じる。

### ソフトマターの非線形応答

一般に、高分子材料等を構成するセグメントは、十分に大きな排除体積を有するので、非線形応答

# 降伏挙動のモデル

## ミクロな降伏挙動のモデル

- 応力印加による局所的な流動
- Eyring の流動モデル
  - 活性化エネルギー ( $\Delta G$ ) の山を超えて、粒子が移動
  - 応力がなければ、両方向の移動が同一
  - 応力印加により、移動の不均一（流動）



## 降伏応力とせん断速度

移動速度  $R$  を引っ張り変形速度  $\dot{\epsilon}$  とみなし、  
 $\dot{\epsilon}_0$  を定数として以下の関係が示せる。

$$\begin{aligned}\dot{\epsilon} &= \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \exp\left(\frac{\sigma_s v^*}{RT}\right) \\ \therefore \frac{\sigma_s}{T} &= \frac{1}{v^*} \left[ \frac{\Delta G}{T} + R \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0}\right) \right] \propto \log \dot{\epsilon}\end{aligned}$$

この関係は、ガラス転移温度以下での降伏値の挙動を記述できる。

## マクロな降伏値との整合性

### 実測データとの整合

ポリカーボネートの降伏値のひずみ速度依存性を、各種温度で実測。以下の関係が成立。

$$\frac{\sigma_s}{T} \propto \log \dot{\epsilon}$$

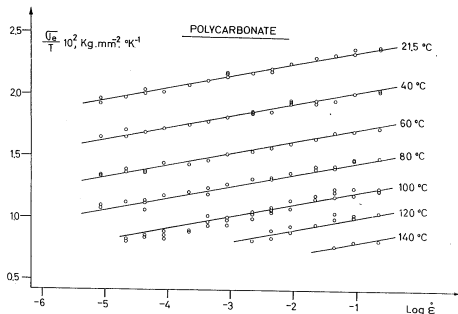


Fig. 1. Measured ratio of yield stress to temperature as a function of logarithm of strain rate ( $\dot{\epsilon}$  in  $\text{sec}^{-1}$ ). The set of parallel straight lines is calculated from eq. (1).

Bauwens-Crowet, C., Bauwens, J. C., & Homès, G.  
“Tensile yield-stress behavior of glassy polymers.”  
Journal of Polymer Science Part A-2, 7(4), 735 (1969).