

# ランダムな接続性を有する ネットワークポリマーの緩和挙動

佐々木裕

東亞合成

Octobert 13, 2022

# 高分子材料への期待と不安

地球温暖化対策の CO<sub>2</sub> 削減へ向けて、  
「自動車を中心とした運送機器の抜本的な軽量化」  
が提唱されている。

## 高分子材料への期待

- 鉄鋼主体 ⇒ 高分子材料を含むマルチマテリアル化
- 高分子材料によるマルチマテリアル化のポイント
  - 高い比強度の有効利用
  - 特徴を生かした適材適所 ⇔ 適切な接合方法の選択
    - 「接着接合」への高分子の利用
    - 「柔らかさを生かした弾性接着接合」

## 柔軟材料としてゴム材料に注目

- 耐久性、可逆性に優れた材料
- 耐久性が不明確（特に疲労破壊に対して）

# 破壊工学の考え方

## 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
  - グリフィスの条件（脆性材料）<sup>a</sup>
  - 弾塑性材料の延性破壊への拡張<sup>b</sup>

<sup>a</sup>A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A221, 163 1921

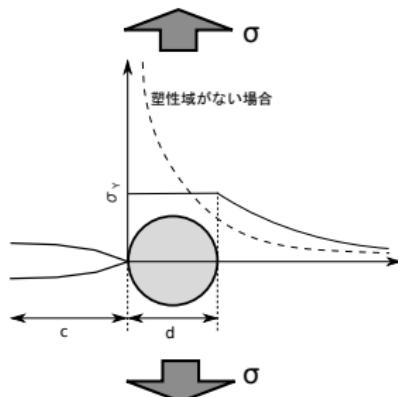
<sup>b</sup>G.R.Irwin, J. Appl. Mech., 24, 361 (1957)

- 応力拡大係数  $K_I$  で評価

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

- 先端での局所降伏領域:  $d$   
 $\Rightarrow$  降伏応力  $\sigma_Y$  に反比例

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



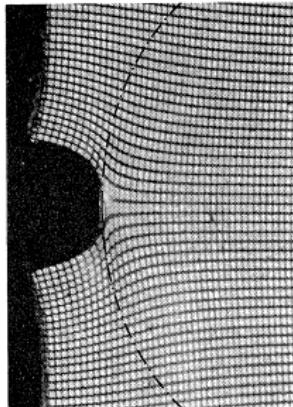
# ゴムの破壊と時間温度換算則

## ゴムの破壊について

クラック先端での大変形を伴う非線形現象だが、  
時間温度換算則の成立が多数報告<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Smith T., Stedry P., J. Appl. Phys., 31 1892 (1960)

## 亀裂先端近傍での大変形



## 時間温度換算則の成立

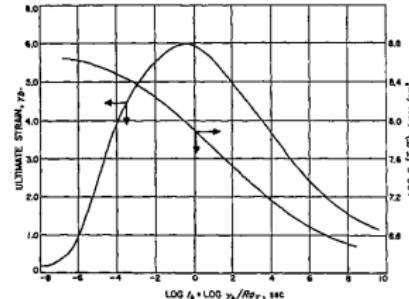


FIG. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break ( $t_b$ ) reduced to  $-10^\circ\text{C}$ . (Data from work cited in footnote 1.)

# ゴムの強靭性

## 破壊工学的な考え方

- クラックの進展を抑制
- Andrews 理論<sup>a</sup>
  - クラックの応力場
  - クラック進展時に、エネルギー散逸
  - ヒステリシスに由来

<sup>a</sup>Andrews, E. H. and Fukahori, Y.  
J. of Mat. Sci. 12, 1307 (1977)

## ヒステリシスについて

- 発生の起源と効果
  - フィラーの添加効果<sup>a</sup>
  - フィラー近傍でのナノキャビティーの開閉<sup>b</sup>

<sup>a</sup>K. A. Grosch et al.

Rub. Chem. and Tech. 41, 1157 (1968)

<sup>b</sup>H. Zhang et al.

Macromolecules 46, 900 (2013)

## 疲労破壊も考慮すると

- 可逆的であることが望ましい。≠ 犠牲結合
- 変形の周期に対応できるように、回復速度も重要。

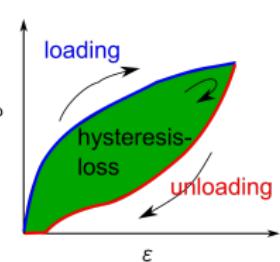
# ヒステリシスと破壊韌性

- 力学的ヒステリシス

- loading 時に比べて、Unloading 時の応力が低下
- ヒステリシスロス：変形時のエネルギー散逸

- 破壊韌性との関係

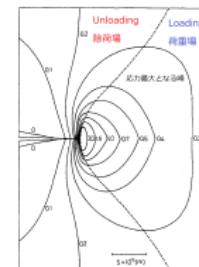
- Andrews 理論：ヒステリシスロスの重要性が指摘



# Andrews 理論 [?]

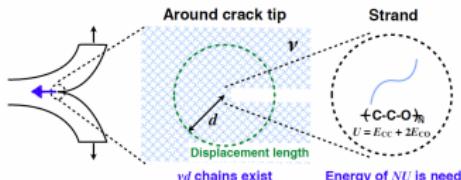
クラックの微小進展時に、

- Loading 場と Unloading 場のひずみエネルギーの差
- 全体の変形に要したエネルギーの多くを散逸
- 鎖の破断へのエネルギーが低減 ⇒ 強靭さの起源。



# ゴムの破断強度の時間温度依存

**粘弾性極限 [?]** (高温・低速)



変形速度、温度 [?] で**破壊包絡線**

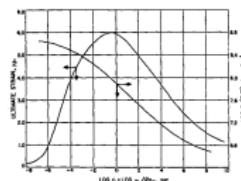


Fig. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (%) reduced to  $-10^3$  C. (Data from work cited in footnote 1.)

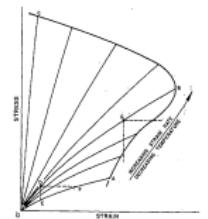
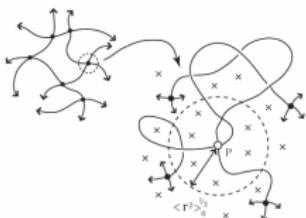


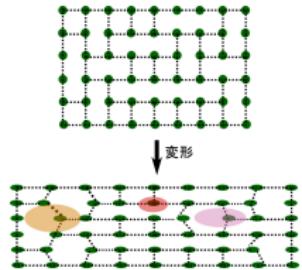
Fig. 2. Schematic representation of the variation of stress-strain curves with strain rate and temperature. Envelope concerns isotropic polyisobutylene and the dotted lines illustrate stress relaxation and creep under different conditions.

# 架橋点の環境とランダムな接続性 [?]



架橋点は**多数のストランド**に  
囲まれている。

- 接続性を不均一に
- 巨視的な変形後
  - 結節点のゆらぎが**不均一**
  - 多様な緩和モード
  - Phantom Network の諸特性が発現



# 古典ゴム弾性理論

## ひずみ不变量に対して

- 自由エネルギー密度変化の一般式

$$\begin{aligned}\frac{F}{V} &= \sum_{i,j=0}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j \\ &= C_0 + C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) \\ &\quad + \sum_{i,j=1}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j\end{aligned}$$

- Mooney-Rivlin の式

$$\frac{F}{V} = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)$$

- Neo-Hookean 固体

$$\frac{F}{V} = C_1(I_1 - 3)$$

## ミクロな変形モデル

Neo-Hookean 固体の一軸伸張では、

- Affine Network Model
- アフィン変形を仮定

$$\begin{aligned}\sigma_{nom} &= \nu k_B T \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \\ &= G_{affine} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)\end{aligned}$$

- Phantom Network Model

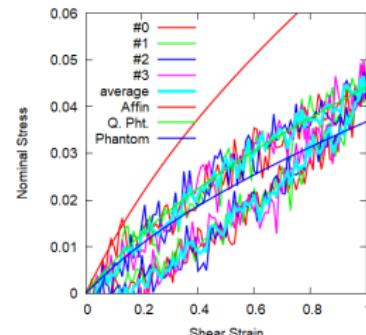
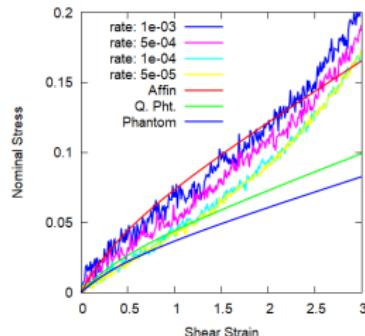
- 架橋点ゆらぎを考慮
- 架橋点の分岐数  $f$

$$G_{phantom} = \nu k_B T \left( 1 - \frac{2}{f} \right)$$

# せん断変形時の応答とヒステリシス

各種のせん断変形速度での力学応答を確認 (Fig. 1) し、変形速度の低減により、 $\gamma < 1$  程度の小さなひずみでは Phantom Network Model:PNM に漸近することが確認できた。

PNM へと漸近する変形速度 ( $\dot{\gamma} = 2e^{-4}$ ) で周期的な変形 ( $\gamma = 1$ ) を付与した場合 (Fig. 2)、複数回の連続した変形に對しても迅速な回復を伴った力学的ヒステリシス (Hysteresis loss  $\simeq 0.34$ ) を示した。



# ヒステリシスロス

各種の変形条件での力学的ヒステリシスの振る舞いを、Fig. 3, 4 に示した。変形速度の低下に伴いヒステリシスロスは減少し、 $\dot{\gamma} \sim 1e^{-5}$  程度のオーダーの時間スケールで消失するようであった。

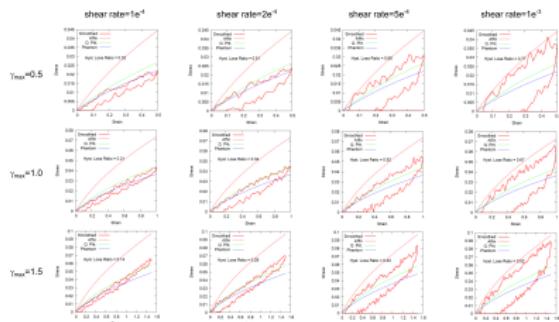


Figure: Hysteresis losses for valid shear rate and maximum deformation

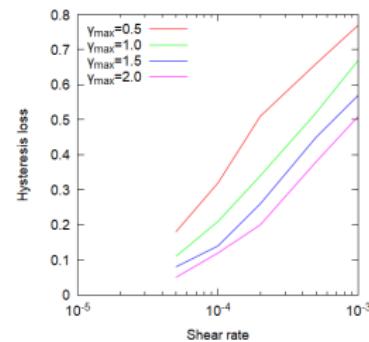


Figure: Comparison of Hysteresis losses

# |title|

ストランドのラウスモード  
( $p=1$ ) の自己相関関数  $C_p(t)$   
から最長緩和時間 ( $\tau$ ) を評価  
した (Fig. 5)。

$$C_p(t) = \langle X_p(t)X_p(0) \rangle / \langle X_p^2 \rangle$$

空間的な拘束のためストラン  
ドの相関は長時間極限で一定  
値に収束する。その値  $C_p(\infty)$   
を差し引いて評価を行い、  
 $\tau \simeq 6.5e^4$  を得た。

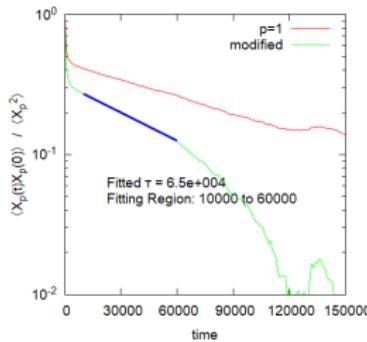


Figure: Auto Correlation of Rouse mode ( $p=1$ ) for equilibrated structure