

# ポリカーボネートの力学特性の測定

佐々木 裕

東亜合成株式会社

February 4, 2022

# Outline

- ① やりたいこと
  - やりたいこと
  - 具体的な予備検討
  - エンタルピー緩和と破壊について
- 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 降伏挙動
  - 液体の微視的モデル
  - 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
  - 具体的な予備検討
  - エンタルピー緩和と破壊について
- 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 降伏挙動
  - 液体の微視的モデル
  - 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。
- 具体的には、ポリカーボネートの降伏挙動について
  - 降伏点の、温度及び変形速度依存性を確認
  - エンタルピー緩和によるその挙動の変化について

# 以前の報告

## 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。

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

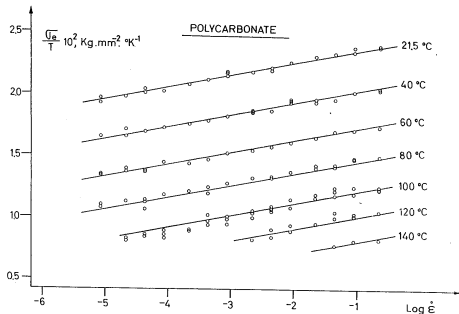


Fig. 1. Measured ratio of yield stress to temperature as a function of logarithm of strain rate ( $\dot{\epsilon}$  in  $\text{sec}^{-1}$ ). The set of parallel straight lines is calculated from eq. (1).

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).

# 降伏点の温度及びひずみ速度依存性を確認

まずは、前のページのグラフを作成したい。

- 温度条件について
  - まずは、室温での測定（実際の温度を記録）
  - 少なくとも四点の温度条件で測定
  - 最高温度は 100 °C 程度まで
  - 必要に応じて、冷却も
- ひずみ速度依存性について
  - 試験機のヘッドスピードの上限から少なくとも四点測定
  - DIC により、実際の変形速度を算出
- サンプル数について
  - 再現性が良ければ、三点程度
  - ばらつくようなら、五点ほしい

# エンタルピー緩和について

高分子材料は、ガラス転移温度以下においても緩慢な緩和を示し、これはエンタルピー緩和と呼ばれている。  
これと、疲労特性、破壊等との関係が検討されており、以下に、簡単な検索結果を示した。

- 文献1へのリンク
- 文献2へのリンク
- 文献3へのリンク

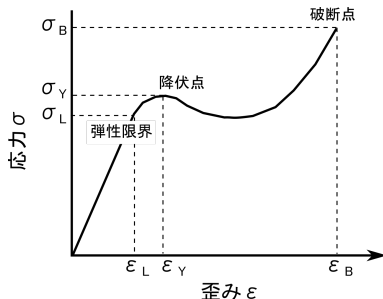
ここをもうちょっと詳細に見直して、接着剤で使用されているエポキシ樹脂との関連を考えたい。

- ① やりたいこと
  - やりたいこと
  - 具体的な予備検討
  - エンタルピー緩和と破壊について
- 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 降伏挙動
  - 液体の微視的モデル
  - ソフトマターの非線形挙動
  - 降伏挙動のミクロなモデル



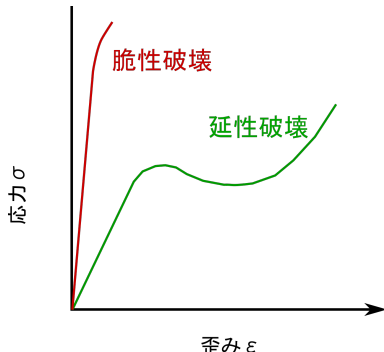
# 一般的な応力 - 歪み曲線

- 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」

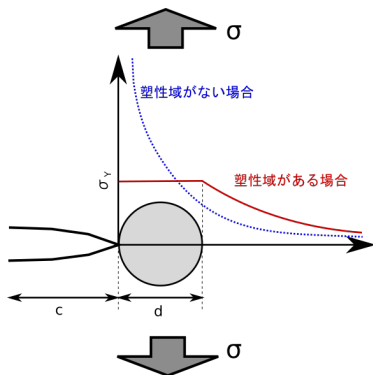
マクロとミクロをつなげると

- 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

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



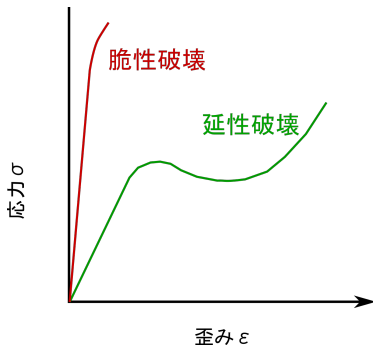
# 降伏挙動と破壊モード

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。

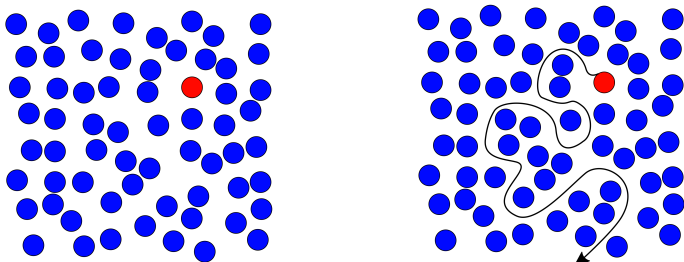


## 延性破壊モードにするために

- 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。

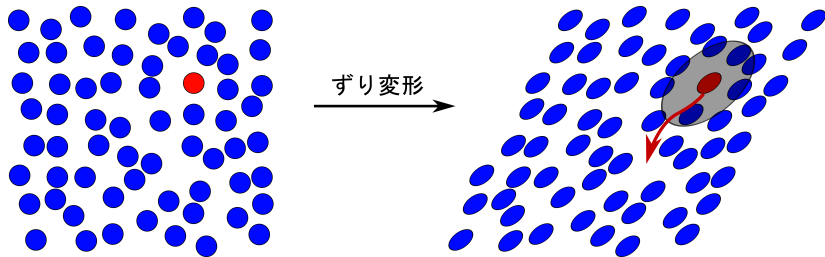
- ① やりたいこと
  - やりたいこと
  - 具体的な予備検討
  - エンタルピー緩和と破壊について
- ② バルクの破壊
  - 固体バルクの力学応答
  - 破壊のモード
  - 破壊工学の考え方
- ③ 降伏挙動
  - 液体の微視的モデル
  - ソフトマターの非線形挙動
  - 降伏挙動のミクロなモデル

# 液体の微視的モデル



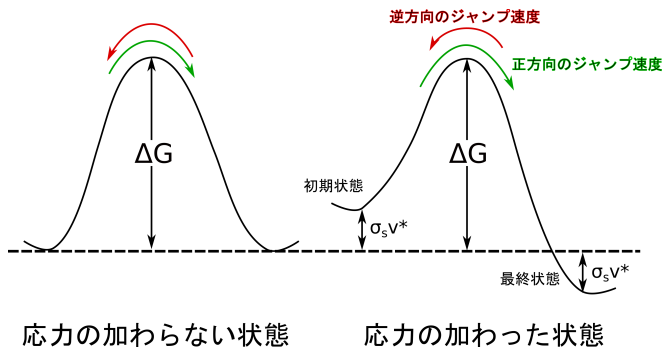
液体の中の一粒子の移動  
(拡散現象)

# 変形付与時の粒子の移動



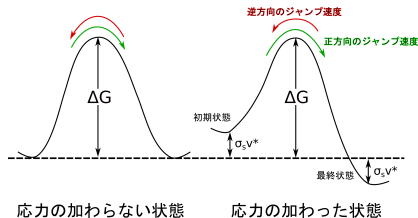
# Eyring の流動モデル

- 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）
- 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



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

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

$h$  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、

$$\dot{\gamma} \simeq 2\alpha \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \sigma_s$$

# アンドレードの粘度式

結局、 $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$  より、

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

印加応力が多い、移動する粒子が多い場合、

$$\frac{\sigma_s v^*}{k_B T} \gg 1 \Rightarrow \exp(x)$$

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

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。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \exp\left(\frac{\sigma_s v^*}{RT}\right)$$

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

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。

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

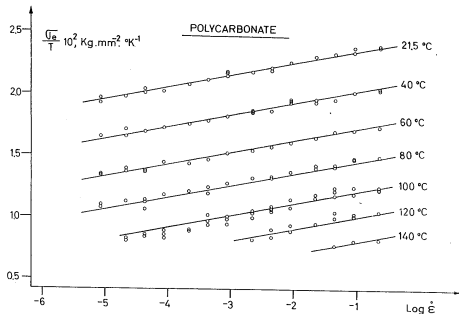


Fig. 1. Measured ratio of yield stress to temperature as a function of logarithm of strain rate ( $\dot{\epsilon}$  in  $\text{sec}^{-1}$ ). The set of parallel straight lines is calculated from eq. (1).

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).