

高分子材料の破壊について

佐々木裕

March 5, 2022

高分子材料への期待と不安

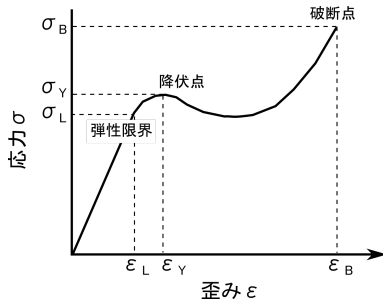
地球温暖化対策の CO₂ 削減へ向けて、
「自動車を中心とした運送機器の抜本的な軽
量化」
が提唱されている。

高分子材料への期待

- ▶ 現行の鉄鋼主体 ⇒ 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」
- ▶ 耐久性が不明確（特に疲労破壊に対して）

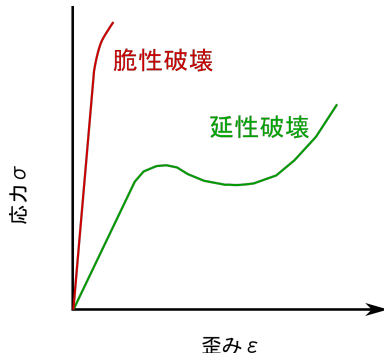
一般的な応力 - 歪み曲線

- ▶ 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」

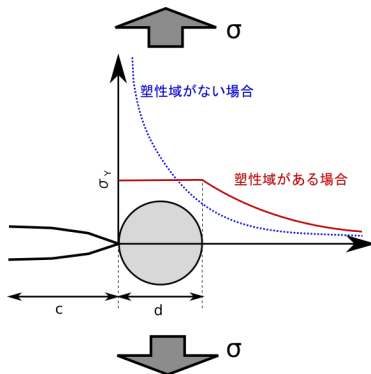
マクロとミクロをつなげると

- ▶ 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 σ_Y に反比例

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



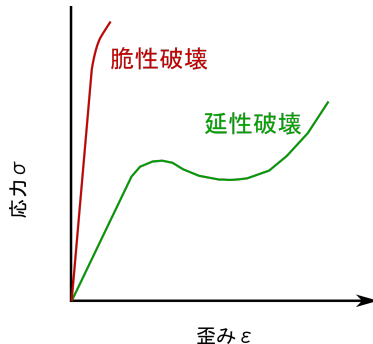
降伏挙動と破壊モード

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**。

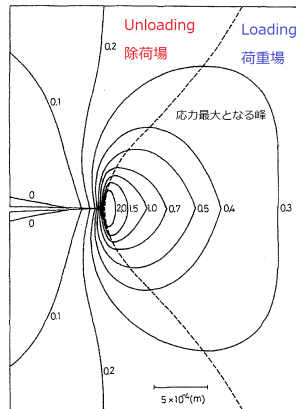
ゴムの強靱性

Andrews 理論

クラック先端の応力の等高線表示

- ▶ クラック成長時の応力場の考察より、
 - ▶ Loading 場と Unloading 場の差が重要。
 - ▶ この差はヒステリシスに由来
- ▶ ひずみエネルギー開放率が低減
⇒ 強靱さの起源。

Andrews, E. H. and Fukahori, Y.,
Journal of Materials Science, 12, 1307
(1977)

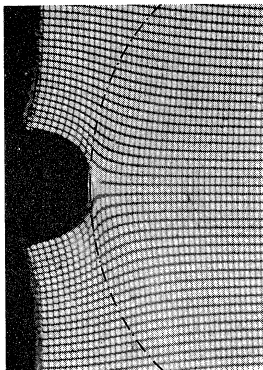


ゴムの破壊と粘弾性

ゴムの破壊

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

ゴムの亀裂先端近傍での大変形



時間温度換算則の成立

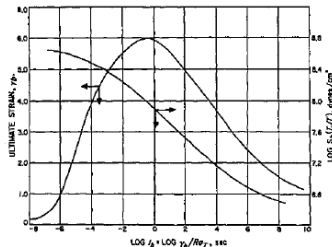


Fig. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

Smith T., Stedry P., J. Appl. Phys. (1960) 31 1892

SBR での伸びきり効果

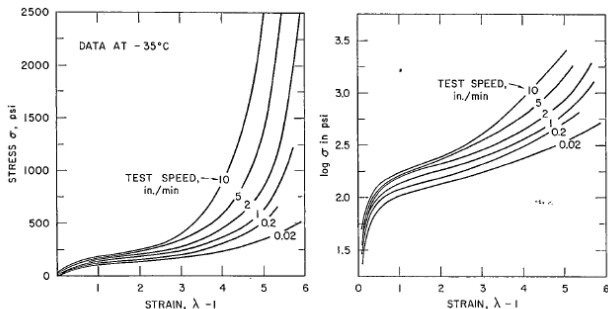


Fig. 3. Stress-strain curves at -35°C and at various extension rates.

Smith TL., Dickie RA., J. Pol. Sci. part A-2 (1969) 7 635

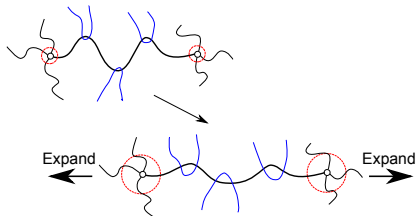
室温で伸び切りが出ないはずの SBR

- ▶ 低温、高速変形で SBR でも伸びきり効果が発現
- ▶ 時間温度換算則で考えてみれば？

かつての実験結果

“Constrained Junction model”

- ▶ 未伸長時
 - ▶ 架橋点の揺らぎは抑制
 - ▶ 架橋点は “Affine” で変形
- ▶ 高延伸化
 - ▶ 鎖方向への拘束が緩和
 - ▶ “Phantom model” に移行

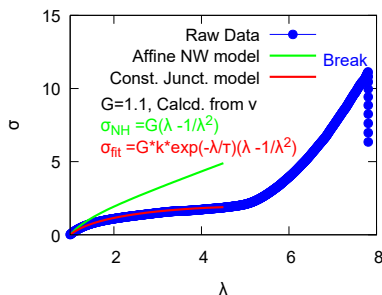


P.J.Flory, J.C.P., 66, 5720 (1977)

Flory のパラメタ (κ : 絡み合いによる拘束の度合い) ではなく、変形量に応じた緩和の形で、

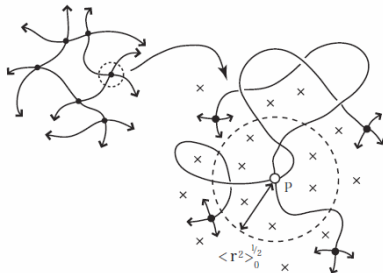
$$\sigma_{fit} = Gk \exp\left(-\frac{\lambda}{\tau}\right) (\lambda - 1/\lambda^2)$$

$$k \simeq 0.85, \tau \simeq 5.7$$



架橋点近傍の拘束状態に基づく二つのモデル

ストランドと架橋点の模式図



架橋点はストランド経由で直接連結した架橋点（図中の黒丸）以外の、近接する多数のストランド及び架橋点（図中の×）に囲まれている。

- ▶ “Affine NW Model”
架橋点は周辺に強く拘束され巨視的変形と相似に移動。
(Affine 変形)

$$G = \nu k_B T$$

ν は、ストランドの数密度

- ▶ “Phantom NW Model”
架橋点が大きく揺らぎ、実効的なずり弾性率 (G) が低下。

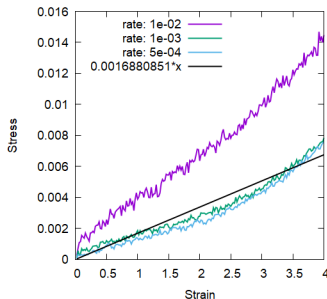
$$G = \xi \nu k_B T$$

$$\xi = 1 - \frac{2}{f}$$

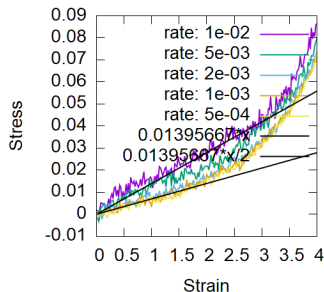
f は架橋点の分岐数

最近の結果（せん断変形）

- ▶ 絡み合いの効果を排除して評価するために、末端間距離を自然長に設定したネットワークを一重で設定。
- ▶ 密度は、低い状態でシミュレート。
- ▶ 高温でのシミュレーションに相当



RegularNW-4-chains-N50



RandomNW-4-chains-N20