

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：33401
 研究種目：基盤研究 B
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22360054
 研究課題名（和文）
 マイクロ充填粒子の形態・強度・界面制御による高分子材の高強度多機能化
 研究課題名（英文）
 Strengthening and Functionalization of Polymer by Controlling the Morphology,
 Strength and Boundary Layer of Microscopic Filler
 研究代表者
 富田 佳宏 (TOMITA YOSHIHIRO)
 福井工業大学・工学部・教授
 研究者番号：10031147

研究成果の概要（和文）：

高分子材中の分子鎖網目のからみ点に変形，結合剤の導入等によって変化することを許容する粘弾性非アフィン分子鎖網目理論を新たに提案し，マイクロ充填材の形状，分布形態，界面性状がマイクロ粒子充填高ゴム/高分子材の力学特性に及ぼす影響を評価可能なモデルを構築した．これにより，マイクロ粒子の体積分率，分布形態，界面性状，結合剤の量ならびに結晶化率を適切に制御することにより各種充填ゴム/高分子材の高強度多機能化が可能になる．

研究成果の概要（英文）：

A new viscoelastic constitutive equation based on nonaffine molecular chain network model was proposed. The obtained constitutive equation and unit cell model along with the homogenization method was fully employed to evaluate the deformation behavior of microparticle-filled rubber/polymer. A series of simulations clarified suitable combination of volume fraction, size and distribution morphology of particles and boundary layer between polymer and particles, and crystallinity of polymer to improve the mechanical characteristics under static and dynamic loading processes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2011 年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2012 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	13,100,000	3,930,000	17,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：非アフィン分子鎖網目理論，充填高分子材，組織制御，均質化法，計算力学，分子動力学

1. 研究開始当初の背景

本研究に関連して、高分子材の分子鎖網目理論による変形応答のモデル化、空孔を有する高分子材の変形挙動の研究等があり、申請者を含めた内外の研究により、高分子材の変形挙動について詳細に検討されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。分子鎖のからみ点の変形・温度変化に伴って変化する非アフィンモデル^{(2),(3)}による高分子材の変形挙動は実験との対応が良好であることが立証されている⁽²⁾⁽³⁾。しかしながら、充填粒子の強度・形態・界面の充填高分子材の力学的特性への影響についての議論は限定されており、等価な均質材としての取り扱いや空孔の形状・配置パターンが高分子材の変形挙動に及ぼす影響の検討⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾に留まっている。一方、実験によって、充填粒子の変形挙動と界面の剥離によるクレーズ変形の抑制が充填高分子材の高強度化および耐衝撃性の向上に寄与しているとの説明がなされている。充填高分子材の局所領域における変形を観察したもので、母相の高分子材に変形集中により粒間剥離が発生していること、粒子界面に明確な界面層が存在していることが示唆されている⁽⁷⁾。これは、充填粒子の強度・形態・界面状態が充填高分子材のマクロな強度・機能に影響を与えること、さらには、充填粒子の寸法、分布形態が高分子材の局所的な変形に強く影響を及ぼすことも示唆される。したがって、充填高分子材の特性を評価し、一層の高機能化が期待できる設計指針を得るためには、充填高分子材を等価な均質材として表現することには限界があり、高分子材の適切なモデル化、粒子形態、分布状態、充填粒子の界面のスケールから充填高分子材のマクロな応答を首尾よく表現可能なモデルの構築が不可欠である。

本研究は、分子動力学法⁽⁸⁾⁽⁹⁾、非アフィン分子鎖網目理論^{(2),(3)}/部分結晶理論⁽¹⁰⁾ならびに均質化法⁽¹¹⁻¹²⁾を援用してマルチスケールモデルを構築し、それによる材料の評価ならびに設計指針を与えることを目標としている。これと同等の研究は内外に無い新たな研究である。

1. E. M. Arruda, M. S. Boyce, A Three-Dimensional Constitutive Model for Large Stretch Behavior of Rubber Materials, *J. Mech. Phys. Solids*, 41, (1993) 389- 412.
2. Y. Tomita, S. Tanaka, Prediction of Deformation Behavior of Glassy Polymers Based on Molecular Chain Network Model”, *Int. J. Solids Struct.*, 32,(1995) 3423-3434.
3. Y. Tomita, T. Adachi, S. Tanaka, Modelling and Application of

Constitutive Equation for Glassy Polymer Based on Nonaffine Network Theory, *European Journal of Mechanics, A/Solids*, 16-5,(1997) 745-755.

4. A.C.Steenbrink and E. van der Giessen, On cavitation, post-cavitation and yielding in amorphous polymer-rubber blends. *J. Mech. Phys. Solids*, 47,(1999) 843-876.
5. S. Socrate and M.C.Boyce, Micromechanics of toughened polycarbonate. *J. Mech. Phys. Solids*, 48, (2000)233-273.
6. Y. Tomita and Wei Lu, Characterization of Micro- to Macroscopic Response of Polymers Containing Second-Phase Particles Under Macroscopically Uniform Deformation, *Int. J. Solids & Structures* 39-13/14 (2002) 3409-3428
7. S. L. Gao, E. Mader, Characterization of Interphase Nanoscale Property Variations in Glass Fiber Reinforced Polypropylene and Epoxy Resin Composites , *Composites*, 33, (2001) 559-576.
8. K. Yashiro, T.Ito and Y. Tomita Molecular Dynamics Simulation on Deformation Behavior in Amorphous Polymer: Nucleation of Chain Entanglements and Network Structure under Uniaxial Tension *Int. J. Mech. Sci.*, 45 (2003) 1863-18766.
9. 屋代如月, 内藤正登, 皆川康久, 冨田佳宏, 非晶性高分子材料のヒステリシスに関する分子動力学的研究, *日本機械学会論文集A編* 72-715 (2006) 277-284
10. Y. Tomita, M. Uchida, Computational Characterization and Evaluation of Deformation Behavior of Spherulite of High Density Polyethylene in Mesoscale Domain Computer Modeling in Engineering & Sciences 10-3, (2005) 239-248
11. Y. Higa Y. Tomita Computational Prediction of Mechanical Properties of Nickel-Based Superalloy with Gamma Prime Phase Precipitates. *Proc. ICM8, Progress in Mechanical Behaviour of Materials*, Eds. F. Ellyin and J. W. Provan (1999) 1095-1099
12. N. Ohno, D. Okumura, H. Noguchi,

Microscopic symmetric bifurcation condition of cellular solids based on a homogenization theory of finite deformation, J. Mech. Phys. Solids 50 (5) (2002) 1125-1153.

2. 研究の目的

高分子材は軽量で、強度ならびに成形性に優れ、工業材料、医用材料などとして多種多様な用途への利用の大幅な拡大が期待されている。それを実現するために各種マイクロ粒子充填による高分子材の高強度・多機能化への期待が大きい。しかしながら、充填高分子材のマイクロスケールの強度・機能・形態が巨視的な強度・機能に直接影響するにもかかわらず、高分子材の変形応答に比して充填高分子材の研究は少なく、充填材の設計に必要な情報が不足している。

本研究では、充填高分子材の特性を支配するマイクロ充填粒子の変形と崩壊、充填粒子と母材の界面の変形と剥離、粒子充填による高分子母材の局所的な領域における変形とそれに及ぼす粒子分布形態等の影響を明らかにするモデルを構築し、それを用いてマイクロスケールの組織ならびに応答を制御することによって、充填高分子材の一層の高強度・多機能化を図る研究基盤を確立することを目的としている。

3. 研究の方法

充填高分子材の力学特性評価において、母相である高分子材の適切な構成式の定式化が不可欠であり、新たな非晶性ならびに結晶性高分子材の構成式の構築とその妥当性の検証を行う。並行して、充填粒子界面の特性を反映させた均質化法を援用したマルチスケールモデルを構築する。ついで、マイクロ充填粒子の強度・形態、分布状態ならびに界面特性などのマイクロスケールの特性ならびに変形挙動とマクロな材料特性を関係付けることにより、所用の特性を具備した充填高分子材の創生に必要な各種条件を明らかにし、高強度・多機能充填高分子材の設計に必要な基盤的情報を与える。

研究計画と方法

- (1) 温度、ひずみ速度、変形履歴に依存して大きく変化する高分子材の力学特性を首尾よく表現するために、申請者らの分子鎖のからみ点の変化を許容する非アフィン8鎖モデルに、reptation理論を用いて分子鎖の周りの分子鎖との相互作用によって発現するひずみ速度依存性を表現できる新たなモデルを構築し、対応する構成式を定式化する。
- (2)(1)で得られた構成式は実験によって確定すべき材料定数を含んでいるので、そ

れぞれが材料の力学的特性に如何に影響を及ぼすかをシミュレーションによって確認し、弾性応答、配向硬化、ひずみ速度依存性、ひずみ履歴依存性等に強く影響する材料定数を分類し、低速変形、ひずみ速度、温度を変化させた変形実験によって得られた応力ひずみ関係から材料定数を系統的に同定する手法を新たに提案する。

- (3)(1)(2)で定式化された構成式を用いて、(2)とは異なる条件で変形させた高分子材の変形応答を予知し、その妥当性を実験にて確認する。両者に有意差が発生した場合、(1)(2)に戻り構成式の改善の可能性を検討する。
- (4)(3)の構成式の妥当性を確認した後、結晶性高分子材の構成式を構築する。通常、結晶性高分子材料は、一部に非晶相を含む複合組織を有し、その応答は複雑である。このような複相材料に対して、上記定式化した非晶性高分子材の構成式と、鎖方向に非延伸特性を有する結晶モデルを用いて部分結晶高分子材の構成式を構築する。
- (5) 結晶性高分子材に対しても(3)と同様の妥当性の確認を行う。結晶性高分子材料の場合結晶化率の影響を受けるので、それを変化させた場合の検討も並行して実施する。本研究の特徴は、高分子材の構成式を決定した後、各種充填材の導入によっても、充填材の形状、体積含有量、分布形態に依存して新たな材料特性を導入することなく、充填材の特性を表現できるところにある。
- (6) 充填高分子材に所定の変形を加え、充填粒子と高分子材の界面のマイクロスケールの領域の特性を詳細に観察し、粒子表面の性状、高分子鎖の分布、変形に及ぼす粒子の影響範囲とそれによって評価される界面厚さなどを明らかにする。これらの結果を、界面のマイクロスケールモデルの構築に用いる。
- (7) 本研究で定式化したひずみ速度、温度依存性非アフィン分子鎖網目モデル/部分結晶モデルを局所的な分子鎖の分布を許容できる非局所形式で取り扱うことができるモデルを提案し、構築した構成式と均質化法を用いて、充填粒子と高分子材との相互作用を評価可能なマルチスケールモデルを構築する。
- (8) 高分子材のエネルギー吸収性は材料の靱性を左右する。充填材のキャビテーションや界面の剥離による平均応力抑制効果を利用し、クレーズの発生を遅らせ、エネルギーをより多く吸収する局所せん断帯の発生と伝播を伴った変形を誘発させる条件を求める。これより、材料の高強度・高機能

化が期待できる。

- (9)高分子材料は複雑な時間依存性の特性を示す。提案した構成式を用いた一連のシミュレーションにより、界面の存在が充填高分子材の速度依存性挙動に及ぼす影響を評価する。ひずみ速度に依存した充填高分子材のエネルギー吸収性、靱性、強度を調べ、充填高分子材の高機能化に必要な粒子の形状、分布形態、界面性状を解明する。
- (10)充填粒子の分布形態は部分的に凝集構造を有し、必ずしも周期性を持たない場合がある。このような場合に対して、実際の充填高分子材の充填粒子の分布形態を抽出とその 3D モデルの構築とスーパーコンピュータの利用を視野に入れた研究を推進する。

4. 研究成果

充填高分子材の強度評価ならびに巨視的に所要の高強度・多機能性を有する充填高分子材の創生を目指して以下の研究成果を得た。

- (1)マイクロ充填粒子の強度・形態、分布状態ならびに界面特性と充填高分子材のマクロスケールの変形挙動の関係を評価する新たなモデルを構築するために、母相の高分子材が、温度、ひずみ速度、変形履歴に依存して大きく変化する力学特性を首尾よく表現する構成式を、申請者らの分子鎖のからみ点の変化を許容する非アフィン 8 鎖モデルを一般化することによって構築した。
- (2)新たに定式化した構成式と界面モデルならびに均質化法を用いて充填高分子材の代表体積要素シミュレーションモデルを構築し、マイクロスケールの充填粒子の強度・形態、分布状態ならびに界面特性と充填高分子材のマクロスケールの変形応答を直接関連付けることが可能なモデルを構築した。
- (3)高分子鎖の周りの高分子鎖との相互作用によって発現するひずみ速度依存性を表現可能なモデルへの一般化を行い、対応する構成式を定式化・同定した。構成式同定に用いた条件とは異なる条件で変形させた高分子材料の変形応答を予知し、その妥当性を確認した。
- (4)定式化した非晶性高分子材の構成式と、鎖方向に非延伸特性を有する結晶モデルを用いて部分結晶高分子材の構成式を構築し、母材が部分結晶性高分子材あるいは変形中結晶化の発生をも扱うことが出来るモデルへ一般化した。
- (5)粒子表面の存在による高分子鎖の切断、表面の性状と界面の厚さ関係、粒子表面からの距離に依存した高分子鎖の分布特性などを解析することによって、充填粒子と高分子

材との相互作用を評価可能な代表堆積要素を形成し、均質化法を適用することによって、マルチスケールモデルを構築した。

- (6)ひずみ速度、温度依存性非アフィン分子鎖網目デル/部分結晶モデルを局所的な分子鎖の分布を許容できる形式に一般化し、界面の特徴を導入可能な代表体積要素モデルを構築した。ついで、それを均質化法に導入し、充填粒子と高分子材との相互作用を評価可能なマルチスケールモデルを構築した。
- (7)構築した粒子充填高分子材のマルチスケールモデルを用いて、一連のシミュレーションを行い、得られた結果と実験結果を詳細に比較検討し、モデルの問題点ならびに修正箇所を抽出し高精度化の可能性を検討した。
- (8)充填材のキャビテーションや界面の剥離による平均応力抑制効果を利用し、クレーズの発生を遅らせ、エネルギーをより多く吸収する局所せん断帯の発生と伝播を伴った変形を誘発させる条件を明らかにした。
- (9)分子鎖同士の間隔のオーダーが異なる相互作用を導入可能な形式に一般化した構成式と均質化法を用いて、広範なひずみ速度域に対して粒子充填高分子材の特性を適切に表現可能なモデルを構築した。
- (10)一連のシミュレーションにより、ひずみ速度に依存した充填高分子材のエネルギー吸収性、靱性、強度を調べ、充填高分子材の高機能化に必要な粒子の形状、分布形態、界面性状を明らかにした。
- (11)充填高分子材の特性を高範囲に制御するために最近実験的に明らかにされている、変形初期における絡み点の変化を研究代表者らの非アフィン分子鎖網目モデルに取り入れることによって、実際のミクロな組織の変化を反映したモデルが得られた。対応する 3D 構成式も提示した。
- (12)ひずみ速度に依存した充填高分子材のエネルギー吸収性、靱性、強度を調べ、充填高分子材の高機能化に必要な粒子の形状、分布形態、界面性状を評価するモデルを構築し、高速度下における変形応答の実験的評価によってその妥当性を検証した。
- (13)充填粒子の分布形態は部分的に凝集構造を有し、必ずしも周期性を持たない場合があり、小さなユニットセルでは実際の充填高分子の挙動を表現し得ないことが予想されるので、実際の充填高分子材の充填粒子の分布形態の抽出とその 3D モデルを構築し、新たなスーパーコンピュータの利用を視野に入れた解析の高速化に関連した研究を推進。
- (14)得られた成果を取りまとめ国内外の研究誌、学会発表を行うとともに学会誌の連載講座を通じて研究成果の一部を公表し、関係分野の技術者・研究者に資することを目

指した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件) 全て査読あり

K. Yashiro and M. Fujihara, Molecular dynamics study on atomic elastic stiffness in Si under tension: homogenization by external loading and its limit, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 20 (2012)45-51

I. Riku, K. Mimura, Study on the Mechanical Model of Double Network Hydrogel, *Proc. of 33rd Australasian Polymer Symposium*, (2012)59-62

Y. Tomita, S. Nakata, M. Naito, K. Yashiro, Evaluation of Deformation Induced Texture Dependent Mechanical Characteristics of Silica-Filled Rubber, *International Symposium on Plasticity 2012 and Its Current Applications*, CD ROM(2012) 313-315

K. Yashiro, A. Yamaguchi, M. Tanaka, T. Okuda, K. Koga, T. Segi, Molecular Dynamics Simulation on Interaction between Screw Dislocation and Pseudo Yttrium Oxide in Bcc-Fe, *Materials Transactions*, 53 (2012) 401-406

M. Uchida and N. Tada, Effect of Spherulite Size on Macroscopically Non-Uniform Deformation of Semi-Crystalline Polymer, *Proceedings of the 18th International Symposium on Plasticity*, CD ROM(2012) 316-318

M. Uchida, N. Tada, Sequential evaluation of continuous deformation field of semi-crystalline polymers during tensile deformation accompanied by neck propagation, *International Journal of Plasticity*, 27(2012)2085-2102.

Y. Tomita, M. Naito, T. Mochizuki, Deformation behavior of silica filled rubber under monotonic and cyclic straining, *Material Research Innovations*, 15(2012)187-190

T. Takaki, H. Kashima, Numerical investigations of stress in dendrites caused by gravity, *Journal of Crystal Growth*, 337 (2012) 97-101

T. Shimokawabe, T. Aoki, T. Takaki, A. Yamanaka, A. Nukada, T. Endo, N., Maruyama, S. Matsuoka, Peta-scale phase-field simulation

for dendritic solidification on the Tsubame 2.0 supercomputer, *International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage and Analysis*, (2011)1-11

T. Takaki, A. Yamanaka, Y. Tomita, Multi-Phase-Field Simulations of Dynamic Recrystallization during Transient Deformation, *ISIJ International*, 51(2012)1717-1723

内田 真, 多田 直哉, 富田 佳宏, 積層複合体モデルに基づく結晶性高分子材料のマイクロ・メゾスケールの変形挙動のモデル化, *日本機械学会論文集*, 77(2012)902-915.

望月利紀, 北村真瑠久, 内藤正登, 屋代如月, 富田佳宏, 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*, 77 (2011)233-241

M. Uchida, N. Tada, Y. Tomita, Computational Evaluation of Elasto-Viscoplastic Deformation and Strength of Rubber Blended Semi-crystalline Polymer, *International Journal of Damage Mechanics*, 19(2010)361-374

I. Riku, K. Mimura, Y. Tomita, Studies on Micro-to Macroscopic Mechanical Behavior of Porous Polymer under Compaction, *International Journal of Damage Mechanics*, 19(2010) 271-283

T. Takaki, Y. Tomita, Static recrystallization simulations starting from predicted deformation microstructure by coupling multi-phase-field method and finite element method based on crystal plasticity, *International Journal of Mechanical Sciences*, 52(2010)320-328

K. Yashiro, Masato Naito, Molecular dynamics simulation of polyethylene under cyclic loading: Effect of loading condition and chain length, *International Journal of Mechanical Sciences*, 52,(2010)136-145

山中晃徳, 高木知弘, 富田佳宏, 結晶塑性 Phase-Fieldモデルの構築と塑性変形を伴う微視組織形成過程のシミュレーション, *日本機械学会論文集A編*, 平成22年度日本機械学会論文賞受賞論文, 75(2010)1794-1803

[学会発表] (計 8 件)

Y. Tomita, S. Nakata, M. Naito, K. Yashiro, Evaluation of Deformation Induced Texture Dependent Mechanical Characteristics of Silica-Filled Rubber, *Plasticity 2012 基調講演*, 2012. 1. 5 San Juan. PR

T. Takaki, A. Yamanaka, Y. Tomita, Multiscale Modeling of Hot-Working Process Using Multi-Phase-Field Method, Plasticity 2012, 2012. 1. 5 San Juan.PR

M. Uchida and N. Tada, Effect of Distribution of Spherulite on the Non-Uniform Plastic Deformation Behaviour of Semi-Crystalline Polymer, COMPLAS XI, 2011. 9. 7-9, Barcelona

高木知弘, 山中晃徳, 富田佳宏, MPF-DRX法とFE法による熱間加工マルチスケールモデルの構築, 日本機械学会 第24回計算力学講演会, 2011. 10. 8, 岡山

T. Takaki, Dynamic Recrystallization Model during Hot Working by Coupling Phase-Field Method and Finite Element Method, COMPLAS XI, 2011.9.7-9, Barcelona

Y. Tomita, M. Naito, T. Mochizuki, Mechanical Response of Silica Filled Rubber, Plasticity'11 基調講演, Jan. 3-8, 2011, Puerto Vallarta

Y. Tomita, M. Naito, T. Mochizuki, Deformation Behavior of Silica-Filled Rubber under Monotonic and Cyclic Straining, Proc.AEPA2010 招待講演, November 15-17, 2010, Wuhan, China

望月利紀, 内藤正登, 屋代如月, 富田佳宏, 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回計算力学講演会, 2010年9月23-25日, 北見工業大学

〔図書〕(計26件)

富田佳宏, 連載講座 分子鎖網目理論による高分子材の変形応答のモデル化とシミュレーション(1)-(3), 材料, (2013)総ページ20

小山 敏幸, 高木知弘, 計算力学レクチャーコース フェーズフィールド法入門, (2013) 総ページ120, 丸善,

高木知弘, 山中晃, フェーズフィールド法 -数値シミュレーションによる材料組織設計-, (2012), 総ページ205, 養賢堂,

富田佳宏, 連載講座 高分子材料の力学特性評価と高機能化(11)-(21), 機械の研究, (2011) 総ページ78, 養賢堂,

富田佳宏, 連載講座 高分子材料の力学特性評価と高機能化(1)-(10), 械の研究, (2010)

総ページ70, 養賢堂

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕無し

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

富田 佳宏 (TOMITA YOSHIHIRO)

福井工業大学・工学部・教授

研究者番号: 10031147

(2)研究分担者

屋代 如月 (YASHIRO KISARAGI)

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50311775

高木 和弘 (TAKAKI TOMOHIRO)

京都市芸繊維大学・大学院工芸科学研究科・准教授

研究者番号: 50294260

陸 偉 (RIKU TAKESHI)

大阪府立大学・工学研究科・助教

研究者番号: 20398423

内田 真 (UCHIDA MAKOTO)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号: 90432624

(3)連携研究者

()

研究者番号: