

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05696

研究課題名(和文) 分子鎖の不安定化・相変化がもたらす高分子材の非可逆応答の評価法の提案とその応用

研究課題名(英文) Proposal of Evaluation Method for Irreversible Response of Polymeric Materials Caused by Instability and Phase Transformation of Molecular Chains

研究代表者

富田 佳宏 (Tomita, Yoshihiro)

同志社大学・研究開発推進機構・嘱託研究員

研究者番号：10031147

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：高分子材の用途を飛躍的に拡大するために不可欠な高分子材の強度の適切な評価をめざし、未解決の負荷方向急変時に見られる変形抵抗の特異な変化を表現可能な物理化学的に許容できる新たな応答モデルを構築した。これは、分子鎖方向と垂直方向の配向硬化の差によってもたらされる変形速度履歴依存性挙動としてモデル化している。研究者らが提案した非アフィン分子鎖網目モデルとひずみ速度依存性を表現するダッシュポッドから構成される一般化モデルのランジャバンスプリングの弾性応答に変形速度履歴依存性を導入し一般化している。速度形式の構成式を有限要素法ならびに均質化法に導入し、複雑な問題の数値シミュレーションを可能としている。

研究成果の概要(英文)：Here, we restrict our attention to the generalization of our strain rate dependent nonaffine molecular chain network theory to overcome the problems associated with the immediately after the change of deformation history. We introduce the effect of the delay of deformation surrounding chains on the elasticity modulus, which depends on the current chain stretch and curvature of the strain trajectory immediately after the change of the direction of deformation. The potential of the proposed constitutive equations was examined against the predictability of experimentally obtained deformation immediately after the change of strain rate direction. The finite element homogenization method with rate type expression of proposed constitutive equation has a capability of prediction of the cyclic deformation behaviors of particle filled rubbers under changes of volume fractions, distribution patterns and size heterogeneity of particles, without additional parameters.

研究分野：計算固体力学

キーワード：分子鎖網目理論 拡張8鎖モデル ひずみ速度温度依存性構成式 変形速度急変時応答 弾性定数増幅
ファクター 有限要素法 均質化法

1. 研究開始当初の背景

- (1) 高分子材にマクロな変形を加えると、高分子鎖は周りの高分子鎖と相互干渉して様々な高分子材特有の変形応答を呈する。このような高分子材の応答を表現するために、高分子材を構成している個々の分子鎖の応答まで遡り、それをスケールアップして表現可能なアフィン分子鎖網

目理論¹⁾と絡み点の変化を許容する非アフィン分子鎖網目理論²⁾

$$\sigma'_{Ai} = \frac{I}{3} \left\{ C_{\alpha}^R \sqrt{N_{\alpha}} L^{-1} \left(\frac{\lambda_c}{\sqrt{N_{\alpha}}} \right) + C_{\beta}^R \sqrt{N_{\beta}} \frac{I}{\lambda_{\gamma}} L^{-1} \left(\frac{\lambda_{\beta}}{\sqrt{N_{\beta}}} \right) \right\} \frac{\lambda_i^2}{\lambda_c}$$
$$\sigma'_{Bi} = \frac{I}{3} \left\{ C_B^R \sqrt{N_B} L^{-1} \left(\frac{\lambda_{cB}}{\sqrt{N_B}} \right) \right\} \frac{\lambda_i^2}{\lambda_{cB}} \quad (1)$$

が提案され広範に使われている。しかしながら、実験による繰り返し変形を受ける高分子材の応力とひずみ関係が示す著しいひずみ・ひずみ速度履歴(ヒステリシス)は、現象論的な構成式による取り扱い³⁾では、物理化学的に発生する矛盾を克服できない。

- (2) 高分子材の複雑な履歴現象の評価を行うために、申請者らが個別に推進してきた非アフィン分子鎖網目モデル²⁾を高度化して物理化学的に受容可能なモデルの構築が必要不可欠である。ついで、分子動力学⁴⁾、結晶性高分子材の評価⁵⁾、均質化法による評価⁶⁾などの研究を統合・高度化することによって、当該研究期間内に申請研究課題について研究成果を上げることが可能と判断をするに至った。

2. 研究の目的

- (1) 高分子材特有の変形応答評価に対して提案されてきた非アフィン分子鎖網目モデル、ひずみ速度依存性モデル、変形や温度変化に伴う物理化学的分子鎖網目の変化を導入したモデル等の一般化による解決策の提示の可能性と問題点について詳細に検討する。

- (2) 高分子鎖の周りの分子鎖との相互作用の下での履歴現象を表現可能な新たなモデルを、申請者らが提案した Eq.(1)中の非アフィン分子鎖網目モデルを非可逆応答が表現可能な形式に高度化することにより構築する。

- (3) 未充填、各種粒子充填高分子材の非可逆変形に

加えて微視組織の形態に依存した変形応答の評価を可能とする手法を提案する。ついで、力学特性の変化に及ぼす充填粒子の体積含有率と分布形態、結合剤の影響を評価可能な力学モデルを構築する。提案した構成式を部分結晶性高分子材の非晶相に適用することによって、結晶性高分子材の応答評価への適用も図る。

3. 研究の方法

- (1) 高分子材料の変形過程における結合力の弱い物理架橋点の消滅に加えて最近の実験事実を反映させた初期の段階における化学架橋点の消滅⁷⁾を考慮した非アフィン分子鎖網目モデルを構築し、提案した構成式を充填ゴムの評価に用いる。

- (2) 負荷方向の急変時発生する大きな応力変化とそれが変形の進行とともに緩和されていく実験事実に注目し、この現象を、変形方向が急変するとゴム内部の分子鎖に対する周囲の分子鎖からの拘束が強くなり、変形方向急変直後に、小さい変形量で大きな応力の変化をもたらすと考える。このような現象を分子鎖の剛性の一時的な変化として捉えることにより式(1)を一般化した表現を試みる。

- (3) (2)による結果を構成式の形式にて表し、複雑な3D変形の評価を行うために、有限要素法や有限要素均質化法に導入し、シミュレーションによる解析の手法を提供する。

- (4) 構成式によるシミュレーション結果と実験結果を適切に評価することにより提案した構成式の妥当性を検証する。

- (5) (3)において構築した非晶相の構成式を結晶性高分子材のマルチスケールモデル⁵⁾の非晶相に適用し、強度材としての工業的利用が期待される結晶性高分子材の構成式の高度化を図る。

4. 研究成果

- (1) ダンパーの変形抵抗を急変させた場合に得られる真応力-ストレッチ関係から、実験で見られるような、変形方向急変直後の大きな応力の変化は見られないことが明らかになった。
- (2) 3.(1)を踏まえて、物理架橋点の解消と、化学架橋点の解消が同時に進行するものと考え、両架橋点の解消を重みをつけて表現した構成式で得られた公称応力とストレッチの関係から、変形方向が急変直後に、応力の急降下は見られなかったため、変形経路急変時に見られる応力の急変とそれに伴うヒステリシスの発現については、他に要因を追求すべきことが示唆される。

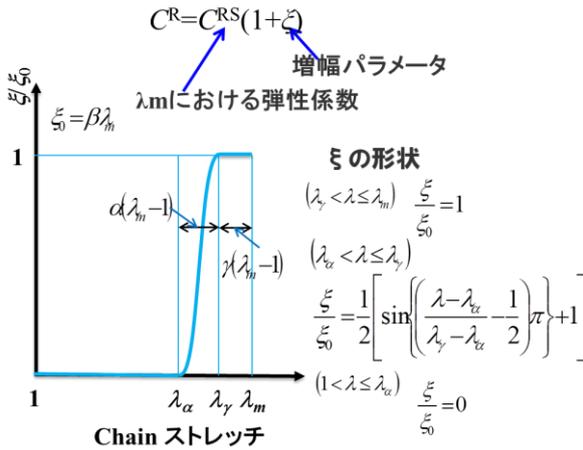


Fig.1 変形履歴急変後の弾性係数の増幅

- (3) ゴムの負荷方向の急変時発生する大きな応力変化とそれが変形の進行とともに緩和されていく実験事実に着目し、この現象を、変形方向が急変するとゴム内部の分子鎖に対する周囲の分子鎖からの拘束が強くなり、変形方向急変直後小さい変形量で大きな応力の変化をもたらすと考える。ここでは、このような現象を分子鎖の剛性の一時的な変化として捉えることにより表現する。これは、構成式(1)の弾性係数 C^R が、負荷方向急変直後においては変形に追従しきれず大きな抵抗を呈し、変形の進行とともに負荷時の変形に伴う各種組織の変化に基づく応答に対応した値(負荷方向急変時の値)に収斂すると考える。これは、物理化学的に受け入れやすい説明であろうと考える。そこで、式(1)のゴムの弾性剛性 C^R をゴム内に発生する微視組織の変化に依存する部分 C^{RS} と負荷履歴急変による部分 $C^{RH} = C^{RS} \xi$ によって表す。実験結果に対応して変形とともにその割合

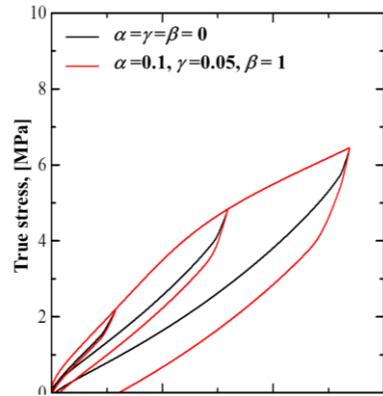
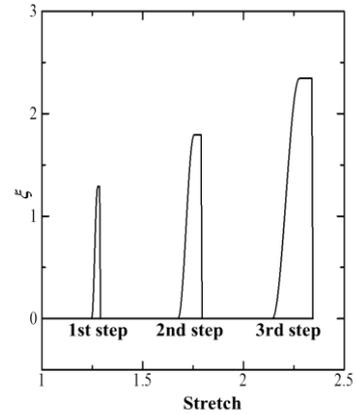


Fig.2 ξ , 真応力と Stretch 関係
($\alpha=0.1, \gamma=0.05, \beta=1$)

が変化する。負荷方向急変後の変形量に依存した量 ξ を定義して弾性剛性を次式により表す。

$$C^R = C^{RS} + C^{RH} = C^{RS}(1 + \xi) \quad (2)$$

ξ が零になった時点で負荷方向急変直前の剛性が回復するものとする。式(1)に示す粘弾性ゴムモデルを用いて剛性の急変を再現できるように ξ を決める。Fig.1 に ξ の具体形を示す。この形状を規定する3つのパラメータ、 α, β, γ により ξ の形式が決まる。これに対応して C^R を導入すると、Fig.2 に示す応力-ストレッチ関係が得られる。Fig.1 $\xi=0$ の場合通常のゴム材の応答を表す。 λ_m まで変形させたのちの応力低下は ξ の関数形に依存し、負荷方向急変時の応力低下は ξ の形式によって一部表現できている。さらに、分子鎖の初期分布に不均一性が存在する場合、剛性の急変の影響が拡大することも確認している。Fig.3 はひずみ速度依存性応答を示しており、ひずみ速度が上昇すると残留ひずみの増加がみられる。このような現象は、単純な負荷状態でない場合にも発生しているはずであり、その検証は、構成式の同定に用いたとは異なる変形に対して

評価する必要がある。

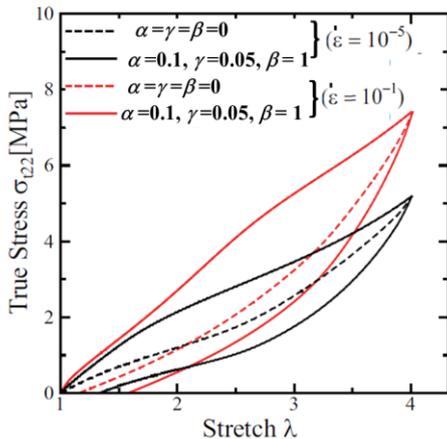


Fig.3 ひずみ速度依存性応答

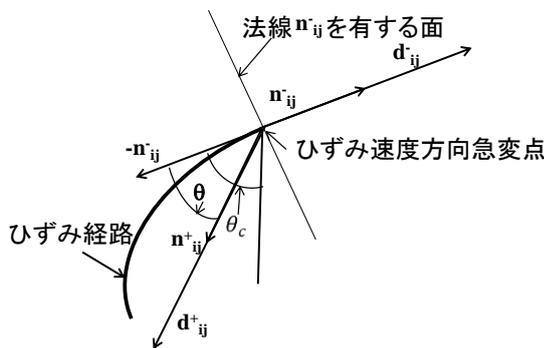


Fig.4 ひずみ経路とひずみ速度方向θの定義。

θはひずみ速度方向急変前後のひずみ速度方向相対角度。d_{ij}⁻及びd_{ij}⁺はひずみ速度急変前後のひずみ速度、n_{ij}⁻及びn_{ij}⁺は対応する方向。相対角θはcosθ=-n_{ij}⁻n_{ij}⁺によって定義される。

(4) 一般的な変形に対して、Fig.4 に示すように、負荷方向急変時を基準にしてその前後のひずみ速度方向変化角度θの変化に依存して、ξの大きさを変化させることによって対応した構成式を定式化している。これは、塑性力学における尖り点を有する降伏曲面を用いた塑性ひずみ速度の構成式において、尖り点の中心方向からのひずみ速度の相対角に依存して塑性ひずみ速度の大きさが決定されることと相通ずるところがある。相対角が限度以下の場合完全に塑性、相対角が徐々に増加するに伴って弾性ひずみ速度が占める割合が大きくなる。提案したモデルも、ひずみ速度方向の変化によってξの大きさを変化させる。これは一種のひずみ速度履歴依存性とも言えよう。この様にして一般 3D 変形に対してξを決定でき、速度形式構成式に式(2)のC^Rを導入することにより任意の変形に対して適用可能となる。

(5)(4)に示した構成式を用いたシミュレーションによって得られた結果と実験結果を比較することにより、提案した構成式による変形方向急変後の応答の再現性の改善が確認された。

(6)構築した非晶相の構成式を結晶性高分子材のマルチスケールモデルの非晶相に適用し、強度材としての工業的利用が期待される結晶性高分子材の構成式の高度化を図った。

引用文献

- (1) Arruda, E. M. and Boyce, M. C., A three-dimensional constitutive model for large stretch behavior of rubber materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol.41, No.2 (1993) 389-412.
- (2) Tomita, Y. and Tanaka, S., Prediction of deformation behavior of glassy polymers based on molecular chain network model. *International Journal of Solids and Structures*, Vol.32, No. 3 (1995) 3423-3434
- (3) Ogden, R. W. and Roxburgh, D. G., A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, Vol.455, No.2175(1999) 2861-2877.
- (4) Yashiro, K., Itho, T. and Tomita, Y., Molecular dynamics simulation of deformation behavior in amorphous polymer: nucleation of chain entanglements and network structure under uniaxial tension, *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol. 45, No. 11 (2003) 1863-1876.
- (5) Tomita, Y., Uchida, M., Computational characterization of micro- to mesoscopic deformation behavior of semicrystalline polymer, *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol.47, No.4/5 (2005) 687-700.
- (6) Tomita, Y., Azuma, K. and Naito, M., Computational evaluation of strain-rate-dependent deformation behavior of rubber and carbon-black-filled rubber under monotonic and cyclic straining, *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol.50, No.5 (2008) 856-868.
- (7) 内藤陽子, 伊藤眞義, シリカ充てん加硫ゴム材料の応力軟化に関する研究, *日本ゴム協会誌*, 82, 9 (2009) 394-399.

5. 主な発表論文

雑誌論文 (計9件)(すべて査読有)

- (1)屋代如月, 坪井伶以, 内藤圭史, “グラファイト層の表面パターンがPP/PEとの接合強度に及ぼす

影響:分子動力学による検討”, 材料, Vol.67, (2018) 242-248.

- (2)Eiji Nakamachi; Tomohiro Noma; Kaito Nakahara; Yoshihiro Tomita; Yusuke Morita, Biphasic Multi-Scale Analyses of Knee Joint Articular Cartilage and Chondrocyte by Using Visco-Anisotropic Hyperelastic Finite Element Method and Smoothed Particle Hydrodynamics Method, International Journal for Numerical Methods in Biomedical Engineering, 33-11(2017)1-23.
- (3)Makoto Uchida, Towa Ueno, Takahiro Abe and Yoshihisa Kaneko, Quantitative evaluation of the development of stress and strain fields using digital image correlation and finite element methods, Advanced Experimental Mechanics, Vol. 2, (2017) 76-81
- (4)内田真, 川本大智, 兼子佳久, ポリプロピレン-銅メッシュ複合材料の塑性変形過程における不均一変形の評価, 塑性と加工, Vol. 58, (2017) 145-150.
- (5)T. Takaki, R. Rojas, S. Sakane, M. Ohno, Y. Shibuta, T. Shimokawabe, T. Aoki, Phase-field-lattice Boltzmann studies for dendritic growth with natural convection, Journal of Crystal Growth,474 (2017) 146-153.
- (6)E. Miyoshi, T. Takaki, M. Ohno, Y. Shibuta, S. Sakane, T. Shimokawabe, T. Aoki, Ultra-large-scale phase-field simulation study of ideal grain growth Computational Materials, 3 (2017) 1-6.
- (7)Yoshihiro Tomita, Constitutive equations of rubber based on molecular chain network model and evaluation of deformation behaviors of particle-filled rubbers, Bulletin of the JSME, Mechanical Engineering Reviews, Vol.2, N0.2 (2015) 1-19.
- (8)Masakazu Kudo, Junichi Takahashi, Toshiharu Yamamoto, Makoto Uchida, Yoshihiro Tomita, Multi-scale modeling of degradation behavior for crystalline polymer, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.64, No.4 (2015) 311-316.
- (9)Yoshihiro Tomita, Takenori Honma, and Kisaragi Yashiro, Effect of Silica Coupling Agents on Texture Formation and Strengthening for Silica-Filled Rubber Key Engineering Materials Vol.626 (2015) 40-45.

学会発表 (計4件)

- (1)Y.Tomita, M.Uchida, Modeling and constitutive equation of strain rate history dependent deformation behavior of rubber [invited], Asia-Pacific Symposium on Engineering Plasticity and its Applications 2018, Seogwipo KAL Hotel” in Jeju island, Korea during

December 2-7, 2018.

- (2)屋代如月, 寺田稜, 本多俊介, 奥村将康, 内藤 圭史, 刃を押し当て分離する「両断」の分子動力学シミュレーション, TOKAI ENGINEERING COMPLEX2018 (TEC18) 第67期総会・講演会 USB, (2018.3)
- (3)T. Takaki, M. Ohno, Y. Shibuta Large-scale Phase-field Simulations for Dendrite Solidification on a Supercomputer [Invited Lecture] 6th Decennial International Conference on Solidification Processing (SP17)25th-28th July 2017, Beaumont Estate, Old Windsor, UK.
- (4)Makoto Uchida, Keita Suzuki and Yoshihisa Kaneko, Two-scale computational simulation of bending of polyethylene foams with different microstructure sizes, Proceedings of JSME-KSME Joint Symposium on Computational Mechanics & CAE 2017, (2017) 115-116.

6.研究組織

(1)研究代表者

富田 佳宏(TOMITA Yoshihiro)
同志社大学・研究開発推進機構・嘱託研究員
研究者番号: 10031147

(2)研究分担者

屋代 如月(YASHIRO Kisaragi)
岐阜大学大学院・工学研究科・教授
研究者番号: 50311775

高木 知弘(TAKAKI Tomoiro)
京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授
研究者番号: 50294260

内田 真(Uchida Makoto)
大阪市立大学大学院・工学研究科・准教授
研究者番号: 90432624