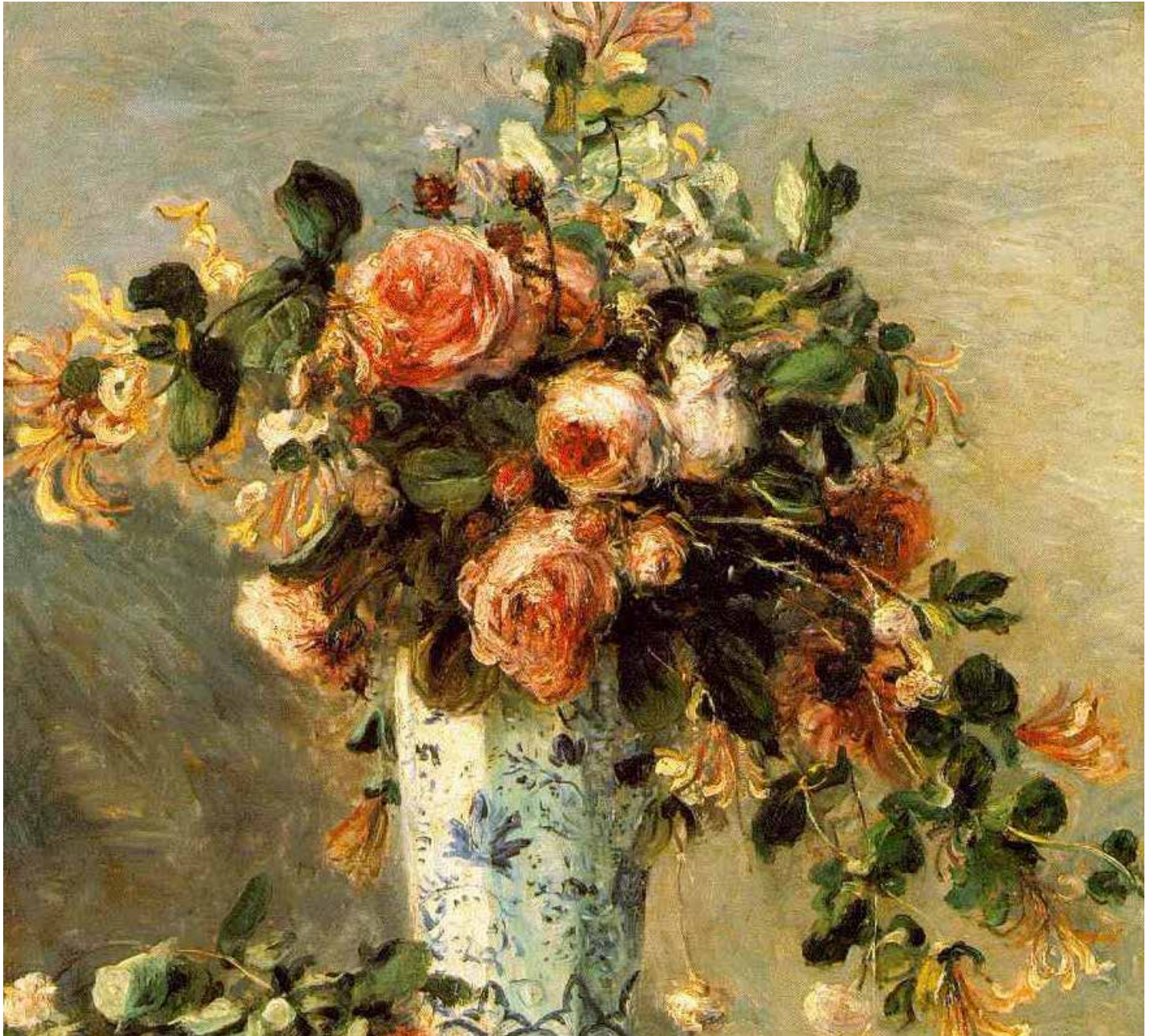


vol. 2005-3

# Mech D & A News

Mechanical Design & Analysis Co.

December 2005



Pierre-Auguste Renoir, *Roses and Jasmine in a Delft Vase*, 1881.

## 【特集】 粘弾性材料解析における諸問題 (その2 時間-温度換算則とマスターカーブの作成)

*FEM Consulting Services for Engineering Practice  
Find Innovation in Tradition 2008-2019*

## 【 1 】 はじめに

前回のニュースレターから粘弾性解析に関する諸問題と題し、弊社における粘弾性の実験と解析に関する知見を取り上げています<sup>(1),(2)</sup>。先号では、一般化 Maxwell モデルを用いた応力緩和形式の基本的なモデリングについて解説しました。これによって、任意の時刻歴あるいは周波数入力に対する粘弾性材料の基本的な挙動について御理解いただけたと思います。

しかし実際の高分子材料は非常に強い温度依存性を持ち、例えばガラス転移領域の狭い温度範囲で数千倍に及ぶ弾性率の変化を示します。従って実用的な解析を行うためには、単に時間や周波数に対する応答を見るだけではなく、その温度に対する依存性を明らかにすることが不可欠になっています。

また一方では、極めて広い時間領域にわたる粘弾性特性を、実験的に決定しなければならないという問題があります。例えば衝撃のような高速の現象を評価するためには、 $10^{-3}\text{sec}$  以下の粘弾性特性を計測しなければなりません。またプラントのクリープ損傷などの例では、数十年にわたる設計寿命をカバーする必要があります。しかし、これら広い時間領域にわたる特性を単独の試験によって計測する事は、現実的に不可能です。

そのため、時間の代わりに試験温度を操作することによって現象の全体像を推測するような方法が、これまでに研究されてきました。高温下での加速クリープ試験などは、その最も代表的な例です。すなわち粘弾性材料の温度依存性の把握は、単にその現象を理解するだけではなく、材料定数の現実的な決定手段を獲得する上からも、非常に重要な役割を担っています<sup>(3)~(6)</sup>。

今回のニュースレターでは、「熱レオロジー的に単純」と呼ばれる粘弾性材料の温度依存性について説明します。またその特徴を活かして作成されるマスターカーブ(特定の基準温度に対して描かれた緩和特性を表す曲線)の考え方について、弊社で計測した実験結果をまじえて説明します。

## 【 2 】 時間 - 温度換算則

粘弾性材料の温度依存性を Fig.1 を用いて説明します。この図の横軸は対数表示された時間、縦軸はやはり対数表示された緩和弾性率  $E(t)$  を示します。図中、左側は  $T_1 \sim T_7$  の各温度で計測されたデータ、右側はそれらに基づいて作成されたマスターカーブと呼ばれる曲線です。

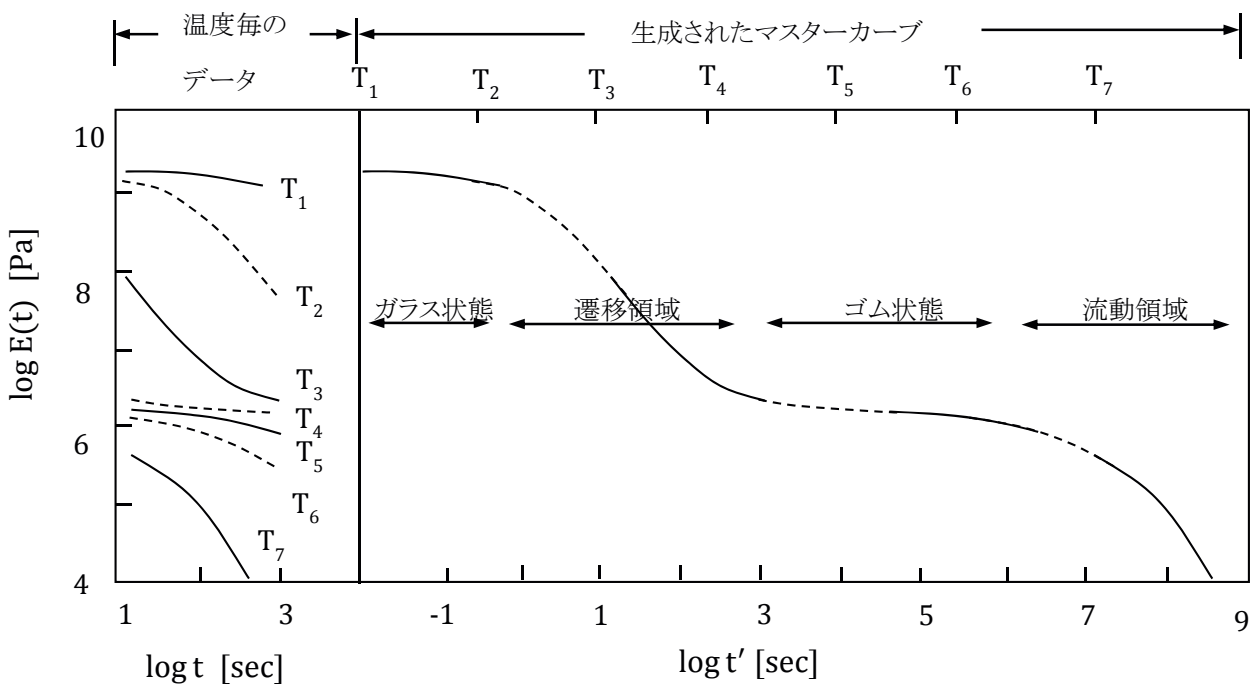


Fig.1 熱レオロジー的に単純な材料のマスターカーブ

まず左側のデータから説明しましょう。温度は  $T_1$  が低温側,  $T_7$  が高温側です。横軸の目盛りから見て, 約  $10 \sim 1000 \text{sec}$  の時間に対して得られた各温度での緩和曲線が描かれていることがわかります。

高分子の粘弾性挙動は, 内部の分子鎖が自由に熱運動できる空間の大きさ(自由体積)に依存すると言われています。低い温度領域では自由体積が小さいため弾性的にしか挙動できず, この状態をガラス状態と呼びます。Fig.1 では  $T_1$  がこの状態に相当します。このときの  $E(t)$  はおよそ  $109 \text{Pa}$  でほぼ一定の値を示します。高分子のガラス状態での弾性率としては, この  $109 \text{Pa}$  程度の値が一般的と言われています。

温度が高くなると自由体積が広がり, 分子鎖は粘性抵抗を受けながら運動することができるようになります。すなわち粘弾性的な挙動が現れ, この状態をゴム状態と称します。Fig.1 では  $T_4 \sim T_6$  がこの状態に相当し, この例ではガラス状態よりも  $1/1000$  程度低い弾性率を示すことがわかります。

この粘弾性が発現する温度, すなわちガラス状態からゴム状態に移行する温度の目安として, ガラス転移点と呼ばれる材料固有の温度があり, 高分子固体の性質を表す代表的な指標として用いられています。Fig.1 の例では, 曲線が下降を始める  $T_2$  の温度付近にガラス転移点は存在します。またガラス転移点における粘性係数は, 材料によらずほぼ  $10^{13} \text{poise}$  になることが実験的に知られています。

このような特性を時間と温度の換算性に注目して整理する試みは, 粘弾性学の初期(1940~1950 年代)に多く行われました。最も代表的なものは, 異なる温度で計測された応力緩和曲線を横軸方向(時間軸方向)に移動すれば, 同一の曲線に重なるという考え方です。この仮定を熱レオロジー的に単純(Thermorheological Simplicity)と呼び, 得られる一本の曲線をマスターカーブと呼びます。

マスターカーブの作成結果を Fig.1 の右側の曲線に示します。この曲線は, Fig.1 の左側に示した曲線群のうち  $T_3$  の曲線を基準におき, それ以外の曲線を横軸方向の左右に適宜にずらして一本の曲線になるように並べた結果です。図から明らかなように, 滑らかな単一の曲線が得られていることがわかります。

得られた曲線の横軸は  $0.01 \text{sec}$  から  $109 \text{sec}$ (約 30 年)にわたる広い時間領域をカバーしています。すなわち, 幾つかの温度の下で計測された  $10 \sim 1000 \text{sec}$  の試験結果を用いて, 短時間側は  $0.01 \text{sec}$ , また長時間側は 30 年程度の挙動を推測することができることを Fig.1 は示唆しています。

いま Fig.1 の横軸は対数表示された時間です。従って横軸方向に曲線を平行移動する操作は, 以下のような時間の比  $\alpha_T$  をそれぞれの曲線に乗ずることに相当します。 $\alpha_T$  を時間-温度換算因子と呼びます。

$$\alpha_T = t/t' \quad \dots (1)$$

ここで  $t$  は任意の温度  $T$  [K]における時間, は基準温度  $T_0$  [K]における時間です。すなわち, 熱レオロジー的に単純な材料の変形機構は全ての時間領域で同一の温度依存性を持ち, 温度が基準温度  $T_0$  から任意の温度  $T$  に変わると, その緩和時間は一律に  $T_0$  における緩和時間の  $\alpha_T$  倍になることを意味しています。代表的な時間-温度換算則として, 以下に示す WLF 式とアレニウス式の 2 つが知られています。

#### 【WLF 式】

WLF 式は, 黎明期の研究者である Williams Landel および Ferry によって提唱された式であり, 各々の頭文字をとった名称になっています。たとえばゴム材料などの軟質で変形能の大きな高分子材料に対して, 良い近似を示します。

$$\log \alpha_T = -\frac{C_1(T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)} \quad \dots (2)$$

ここで,  $T_R = T_g + 50$ ,  $C_1 = 8.86$ ,  $C_2 = 101.6$

上記のようにガラス移転温度  $T_g$  より 50K 高い温度を  $T_R$  として採用すると、非晶性の高分子材料に対して  $C_1$  と  $C_2$  はおよそ(2)式に示すような値を有することが知られています。かつてはこれらの値が普遍的な定数とみなされた時期もありましたが、今日では値に修正を加えることによって、より精度の高い近似を試みるのが少なくありません。Fig.2 に(2)式の  $T_g$  を 260[K]としたときの  $\alpha_T$  と温度の関係を示します。

【アレニウス式】

この換算則は、粘性的な流動過程に化学反応の速度過程の考え方を適用したものです。

$$\log \alpha_T = \beta \frac{\Delta H_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \dots (3)$$

ここで、 $\beta = 1/2.303 = 0.434$

また、気体定数  $R = 8.314 \text{ J/molK} = 1.986 \times 10^{-3} \text{ Kcal/molK}$

ここで、 $\Delta H_a$  は活性化エネルギー[J/(molK)],  $T$  [K]は試験温度,  $T_0$  [K]は基準温度です。Fig.2 に、(3)式の  $T_0$  を 260[K]としたときの時間-温度換算因子  $\alpha_T$  と温度の関係を示します。式の形から明らかのように、横軸に温度の逆数をとれば(3)式は直線的な関係を示しますが、 $T_0$  をはさんで異なる  $\Delta H_a$  を適用し、Fig.2 に示すように2直線近似とするのが一般的です。アレニウス式は、比較的硬質、あるいは多少の結晶性のある材料に適合すると言われています。

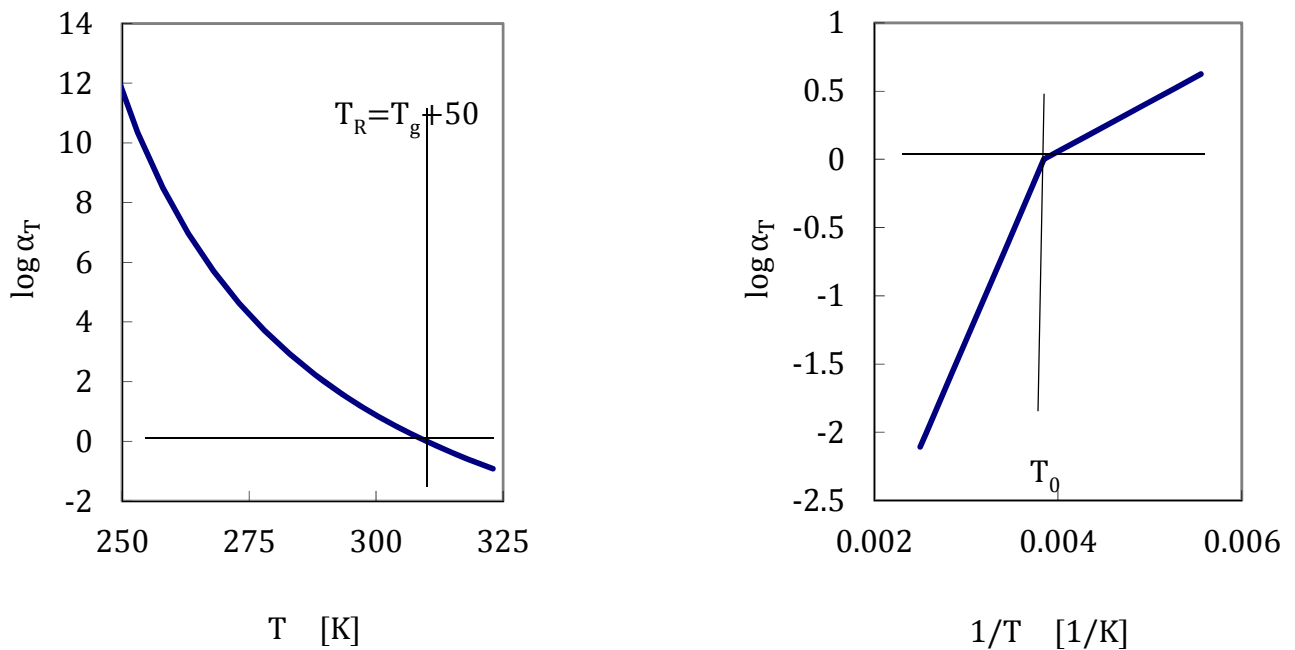


Fig.2 時間-温度換算則の例

### 【3】マスターカーブの作成

本節では、時間-温度換算則を踏まえたマスターカーブの作成について、弊社で計測した軟質エポキシ樹脂の例を用いて説明します。この樹脂は熱硬化性を有し、また熱レオロジー的に単純な材料であることが知られています。

#### 3.1. 動的粘弾性試験の結果

動的粘弾性試験装置 RSAIIIを用いて、エポキシ樹脂の動的粘弾性を計測しました。30×5×1mm の薄板状の矩形試験片を使用し、引張りモードで計測を行いました。計測温度は-40℃から 60℃の範囲(T=233~333 K)とし、連続的な昇温プロセスの中で、4種類の角周波数  $\omega = 3.16, 10, 31.6, 100 \text{ rad/sec}$  (約 0.5~16Hz)のひずみ入力に対する応答を計測しました。

このような入力方法以外に、温度を一定に保持して周波数を変化させるような方法を採用しても構いません。使用する計測器によって、様々な計測モードが用意されていると思われるので、適切な方法を検討してください。ただし、振動を与える時間が長くなるような方法は、粘性発熱によって試験片自体の温度が変化してしまうため望ましくありません。

雰囲気の上昇速度は、JIS<sup>(7)</sup>にならって毎分 1~2℃としました。RSAIIIは堅牢な恒温槽に大流量の窒素ガスを送り込む調温システムを有するため、単に計測温度の範囲が広いだけでなく、温度制御の安定性に優れています。一般に粘弾性材料の温度依存性は極めて鋭敏です。そのため温度制御に難がある場合は、時間-温度換算則をいかに調整しても、マスターカーブをなかなか一本の曲線に乗せることができないので注意が必要です。今回の昇温条件の下では、安定な計測結果が得られることを確認しています。

また縦軸の弾性率が対数表示されることから明らかなように、試験中に測定される荷重応答の値は大きく変動します。そのためロードセルの感度に応じて適切な大きさの荷重が発生するように、ひずみ入力の振幅を制御することが必要です。通常、動的粘弾性試験におけるひずみの振幅はおよそ 0.1~1 %であり、微小ひずみの下での応答を計測することを前提としています。

横軸に温度をとり、貯蔵弾性率  $E'$  および損失弾性率  $E''$  を計測した結果を Fig.3 に示します。図中、 $\omega=3.16, 10, 31.6, 100\text{rad/sec}$  の周波数ごとに4つの曲線が得られています。前回のニュースレターに示したように、 $E'$  は材料内に弾性的に貯蔵されるエネルギーの寄与を示すため、温度の上昇あるいは周波数の減少に対して単調に減少します。また  $E''$  は粘性によって消散するエネルギーの寄与を示し、ガラス転移点付近で極大値を示します。今回の計測結果もその一般的な傾向に従っているのが分かります。

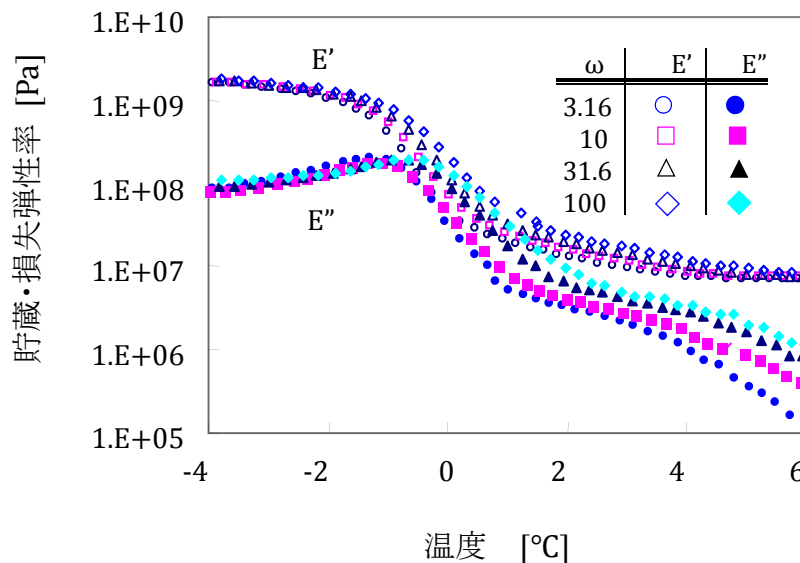


Fig.3 エポキシ樹脂の貯蔵弾性率  $E'$  および損失弾性率  $E''$

### 3.2. マスターカーブの作成

Fig.3 のように温度に対して与えられた計測結果からマスターカーブを作成します。マスターカーブは基準温度の下での時間あるいは周波数に対する弾性率です。Fig.3 は温度と角周波数をパラメータとする計測から得られた結果であるので、ここではまず横軸の温度を角周波数に変換することを考えます。そのためには、時間-温度換算則の考え方を利用します。

前節では時間-温度換算因子  $\alpha_T$  を(1)式のように時間に対する係数として定義しましたが、周波数に対する係数として与えることもできます。前回のニュースレターに示したように、粘弾性論では角周波数を時間の逆数として近似でき

るので、(1)式を改めると(4)式となります。ここで  $\omega$  は任意の温度  $T$ [K] における角周波数、 $\omega'$  は基準温度  $T_0$ [K] における角周波数です。

$$\alpha_T = \omega'/\omega \quad \dots (4)$$

今回使用したエポキシ樹脂に対しては、既往の研究から時間-温度換算則として WLF 式が適用できることが知られています。そこで、Fig.3 のプロットに示される各計測データの温度の値に対して、それぞれの点における  $\alpha_T$  を(2)式により計算します。その点における入力角周波数  $\omega$  はわかっているので、基準温度に対する角周波数  $\omega'$  を(4)式から知ることができます。得られた  $\omega'$  と計測されている  $E'$ あるいは  $E''$ の関係を描けば、Fig.3 の横軸を角周波数に改めたマスターカーブを得ることができます。

Fig.4 に上記の手順による作成例を示します。得られたマスターカーブは基準温度に対する結果であるので、もし(2)式による時間-温度換算則が適正であるならば、結果は一本の曲線に乗っていただければならないことに注意してください。ここでは(2)式の  $T_g$  の値を変えた2つの結果を例示しています。

$T_g$  を  $-40^\circ\text{C}$  とした場合は、曲線群の重なりが得られていません。これに対して  $-14^\circ\text{C}$  とした場合は、 $E'$ 、 $E''$  共に良い重なりを示し、滑らかな一本のマスターカーブを得ることができました。すなわちこれら一連の作業を通じて、今回の材料のマスターカーブが同定されたと同時に、その粘弾性特性は  $T_g$  を  $-14^\circ\text{C}$  とする WLF 式によって時間と温度を換算できることが明らかになりました。

既に述べたように、ばらつきのない一本の曲線に乗ったマスターカーブを得るためには、まず計測の精度を向上させることが重要です。粘弾性特性は温度に対する依存性が非常に強いので、試験片の温度が一様で安定し、かつその温度が正確に計測されていることがポイントです。使用する試験装置について、初期の温度平衡に要する時間や適切な昇温速度を、事前に把握しておくことが必要でしょう。

実験の精度が確保されていれば、次のポイントは適切な時間-温度換算則の設定です。WLF 式を適用する場合、最も

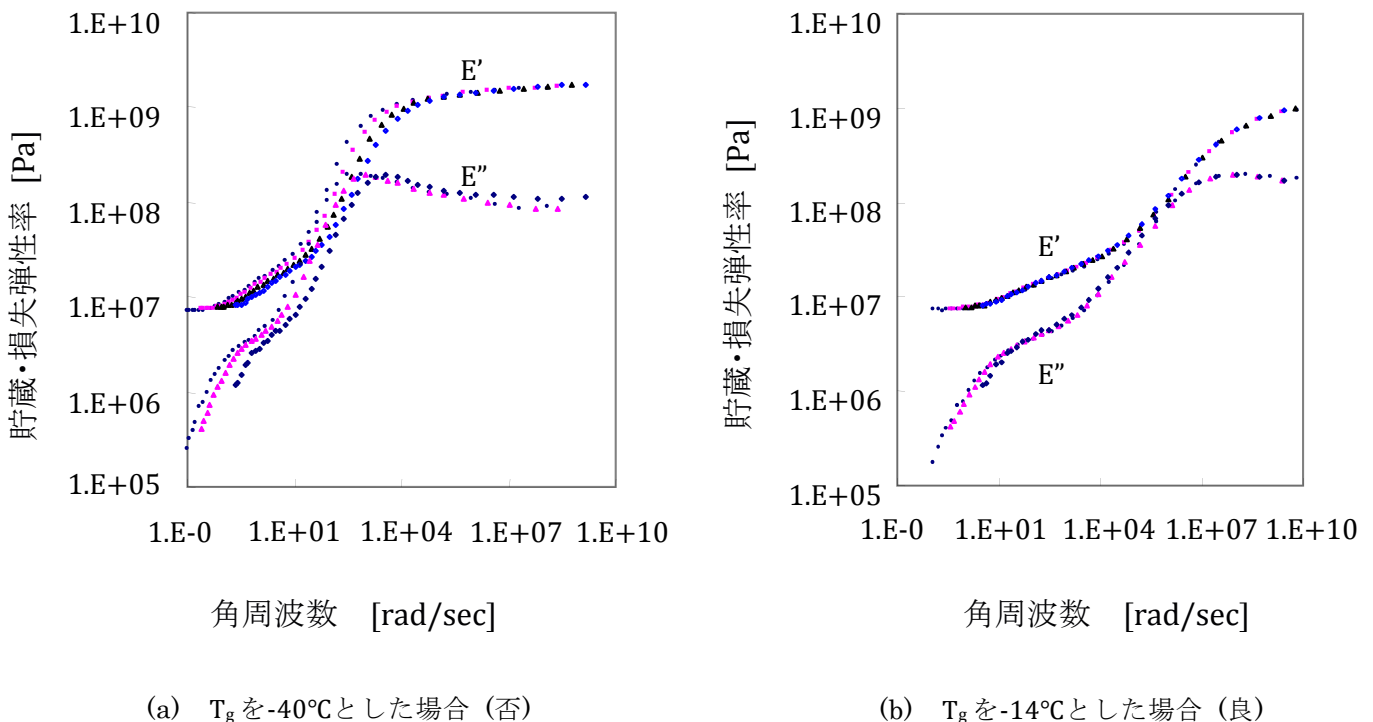


Fig.4 時間-温度換算則の設定とマスターカーブの作成結果

簡単には(2)式の  $C_1$  と  $C_2$  を固定し、ガラス転移温度  $T_g$  を操作して時間-温度換算則を調整します。一般に、 $T_g$  は貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  の比  $\tan\delta=E''/E'$  が極大値をとる温度に近いことが知られているので、例えば今回の Fig.3 の例では、 $T_g$  は  $-10\sim-20^\circ\text{C}$  の程度であることがわかります。Excel を使用すれば、 $T_g$  の値を微調整し、マスターカーブの仕上りを容易に向上させることができるでしょう。また最近の動的粘弾性試験装置の中には、マスターカーブを自動で生成するものもありますので、これらを参考に工夫してみてください。

#### 【4】 時間 - 温度換算則の自動決定

Fig.4 を見ると、 $T_g$  の値の設定を変えることによって、単にマスターカーブの一致が得られるか否かだけでなく、得られた曲線の値に大きな差があることがわかります。粘弾性特性が示す数値の領域は対数で表現され著しく広い範囲にわたるため、同定の良否によって解析における決定的な不具合をもたらすことがありがちです。ここでは最新の最適化手法を用いて、時間-温度換算則を自動決定した例を示します。

Fig.5 に、Fig.4 の貯蔵弾性率  $E'$  のうちから一部のデータ(計測角周波数が  $\omega=3.16$  と  $100\text{rad/sec}$  の結果)を取り出して拡大した結果を示します。(なお、Fig.4 と Fig.5 の横軸の角周波数は基準温度における換算された角周波数  $\omega'$  に相当するもので、計測時の周波数ではありませんから誤解のないようにしてください。)先に示したように、(a)では否、(b)では良の結果が得られています。そこで、Fig.5(a)に示すように曲線間の偏差  $F_i$  を定め、一連の実験データから  $F = \sum F_i$  を計算し、その  $F$  を最小化することを考えました。

$F$  を最小化する条件の探索には、実数型の GA (遺伝的アルゴリズム) を採用しました。今回適用したのは、特に収束性に優れたシプレックス交叉を用いた実数値 GA と呼ばれる手法です。この手法は計算時間が多少長くなりますが、初期値が不明な場合でも局所解に陥りにくい特徴があります。

今回示した例に限れば探索すべき条件は  $T_g$  だけで容易に見えますが、一般に粘弾性材料の特性は必ずしも明瞭ではなく、広範囲に広がる時間スケールを有することが少なくありません。GA を適用すればこの難点を克服するプログラムを提供することができます。Fig.5(b)に示す結果は、この自動化プログラムを適用した結果です。十分な精度を有するマスターカーブを、自動で同定することが可能になりました。

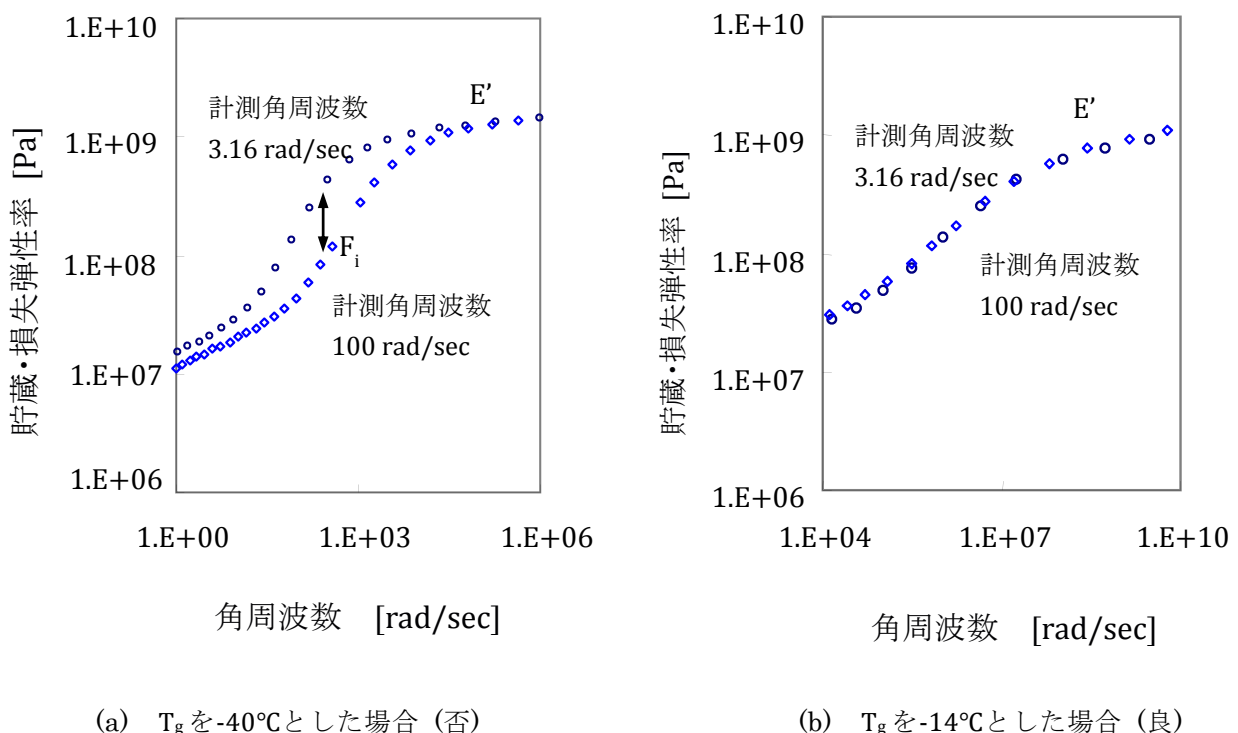


Fig.5 最小化すべき偏差  $F$  と時間-温度換算則の自動決定

## 【5】 まとめ

今回のニュースレターでは、粘弾性特性を同定する一連の作業のなかで、最初の部分に相当する時間-温度換算則、およびそれを適用したマスターカーブの作成に焦点を当てて解説しました。また弊社で開発しているマスターカーブの自動作成プログラムについて、その考え方を紹介しました。次回のニュースレターでは、マスターカーブを数値近似し汎用 FEM の入力データに仕立てる方法について紹介します。

### 謝辞

弊社の粘弾性に関する知見は、数年にわたって青山学院大学・隆雅久教授の指導を得て共同研究を進めてきた結果です<sup>(8)</sup>。またマスターカーブの自動作成プログラムの作成にあたり、実数型遺伝的アルゴリズムについては、山梨大学・吉田純司助教授の開発されたプログラムを使用させていただきました。皆様の御指導に改めて御礼を申し上げます。

### 参考文献

- (1) 弊社における粘弾性材料の計測と同定, Mech D&A News, vol.2005-1, 株式会社メカニカルデザイン, 2005.
- (2) 粘弾性解析における諸問題(その1 Maxwell モデルの基本的な性質), Mech D&A News, vol.2005-2, 株式会社メカニカルデザイン, 2005.
- (3) 以下(3)~(6)は代表的な教科書として, 隆, 粘弾性挙動と特性係数, 材料システム, 6, 20-48, 1987.
- (4) 小野木, 高分子と複合材料の力学的性質, 化学同人, 1995.
- (5) 小野木, 化学者のためのレオロジー, 化学同人, 1997.
- (6) 深堀, 設計のための高分子の力学, 技報堂, 2000.
- (7) JIS K7244-1-2006, プラスチック-動的機械特性の試験方法-第1部: 通則.
- (8) 例えば, 藤川, 三上, 隆, 三原, 小林, 線形粘弾性特性係数関数の実用的近似法, 日本機械学会論文集, A 編, 72-723, p.109, 2006.

表紙: Pierre-Auguste Renoir, *Roses and Jasmine in a Delft Vase*, 1881, Oil on canvas, The Hermitage, St. Petersburg, No. 3KP 524. Formerly collection Otto Krebs, Holzdorf.

株式会社 メカニカルデザイン

〒182-0024 東京都調布市布田 1-40-2 アクシス調布 2 階

TEL 042-482-1539 FAX 042-482-5106

E-mail: comm@mech-da.co.jp <http://www.mech-da.co.jp/>