非線形粘弾性解析手法の検討

武田 理香、津留崎 恭一(化学技術部材料化学グループ)

1. はじめに

我々はこれまで、ゴム等の柔らかい材料を用い、線形粘 弾性 LVE 指標(G[•]、G[•]、tanδ)では表すことができな い非線形粘弾性 NLVE 特性を評価してきた¹⁴⁾。NLVE は、 動的粘弾性測定から得られる歪 γ ・歪速度 γ ・応力 σ を3次 元プロットしたリサージュ曲線 3D-Lis のゆがみによって 視覚的に捉えることができる(図 1)。我々の考案した新た な NLVE 指標は、3D-Lis を多角形とみなし、等時間間隔で 測定した $\gamma \cdot \dot{\gamma} \cdot \sigma$ を規格化し、隣り合う3点のなす外角 θ の総和 Θ によって数値化する(図 1)。多角形が平面であれ ば Θ は2 π となるが、ゆがむと2 π 以上になる幾何学定理を 用いることで NLVE を定量的に評価できる。

粘弾性測定において、LVEの微小変形では正弦波歪 γ の入力に対し応答 σ も正弦波となる。但し、柔らかい試料で 微小歪測定を行うと、応答 σ が小さくなってしまい、SN 比が悪くなる。これまでの解析方法では、 σ のフーリエ変 換を行い、高次の項を切り捨てることでノイズを除去して きた。例えばゴムの場合、3D-Lisの形状から最大歪h=1%では LVE であると判断し、3 次項以上は除去してしまう。 h=10%程度になると NLVE が発現し始めるので 5 次項ま ではデータに取り込む、など不確定な解析を行っていた。 このため、ノイズと高次の項との区別がつかないことや、 どこまでのデータを除去してよいのかを明確に判断でき ないことが問題であった。

本研究では、ノイズを抑え、且つ測定データの解析を簡素化した NLVE 指標の改良を試みる。



図1 3D-Lis から NLVE 指標のの導出方法

2. 解析方法

これまでは、3D-Lis を離散的な多角形の外角として解析 していた。新たな解析方法として、3D-Lis を曲率円とみな し、その中心角 α から NLVE 変化を捉える方法を示す。 なお、本研究では、粘弾性測定で得られる $\gamma \cdot \dot{\gamma} \cdot \sigma$ を最 大値で規格化した値で解析する。

 α を導出する方法として、先ず、等時間間隔の2点間を 局所部分の円弧とみなし、曲率 κ を求める。 κ は曲率半径 R の逆数で表される。時刻t=0で点Oにあるとし、時刻tで の位置ベクトルを \mathbf{r} 、弧長をsとする(図2)。 \mathbf{r} において、 接線方向の単位ベクトルを \mathbf{e}_1 とする($\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1 = 1$)。 \mathbf{e}_1 はsで 微分することで得られる。

$$\mathbf{e}_1 = \frac{d\mathbf{r}}{ds} \tag{1}$$

 \mathbf{e}_1 をさらに *s* で微分した $\mathbf{e}_1' \equiv d\mathbf{e}_1 / ds$ は、 \mathbf{e}_1 と直角方向にある。

$$\frac{d}{ds} \left(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1 \right) = 2 \frac{d \mathbf{e}_1}{ds} \cdot \mathbf{e}_1 = 2 \mathbf{e}_1' \cdot \mathbf{e}_1 = 0 \quad (2)$$

 \mathbf{e}_1 方向の単位ベクトルを主法線ベクトル \mathbf{e}_2 とし, \mathbf{e}_1 'の 大きさを κ で表す。

$$\mathbf{e}_1' = \kappa \, \mathbf{e}_2 \equiv \kappa \tag{3}$$

(1)と(3)より、**K**は位置ベクトルの二階微分で与えられる。 $e_1 \ge e_2$ に対する直角方向の単位ベクトル $e_3 \ge t$ る。この 様に設定した e_1 , e_2 , $e_3 を フレネの標識と呼び、公式から$ $を求めることができる。<math>\tau$ は捩率と呼ばれ、曲線が平面上 にあるときは0となる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}_{1} \\ \mathbf{e}_{2} \\ \mathbf{e}_{3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \kappa & 0 \\ -\kappa & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{1} \\ \mathbf{e}_{2} \\ \mathbf{e}_{3} \end{pmatrix}$$
(4)



規格化した 3D-Lis のパラメータ (
$$\gamma \cdot \dot{\gamma} \cdot \sigma$$
) は以下のように表示できる
 $\mathbf{r}(t) = (\sin \omega t \cos \omega t \sigma(t))$ (5)

(1)、(4)、(5)より、κ=|d²r/ds²| が得られる。
 曲率ベクトル κの時間変化の公式は次のようになる。

$$\mathbf{\kappa} = \dot{\mathbf{e}}_{1} / \dot{s} = \left(-\omega^{2} \sin \omega t - \frac{\omega \dot{\sigma} \ddot{\sigma}}{\omega^{2} + \dot{\sigma}^{2}} \cos \omega t - \omega^{2} \cos \omega t + \frac{\omega \dot{\sigma} \ddot{\sigma}}{\omega^{2} + \dot{\sigma}^{2}} \sin \omega t - \ddot{\sigma} - \frac{\dot{\sigma}^{2} \ddot{\sigma}}{\omega^{2} + \dot{\sigma}^{2}} \right) / \left(\omega^{2} + \dot{\sigma}^{2}\right)$$
(6)

曲率 κ は κ の絶対値で与えられる。

$$\kappa = |\mathbf{\kappa}| = \sqrt{\omega^{2} + \frac{\dot{\sigma}^{2}}{\omega^{2} + \dot{\sigma}^{2}}} \frac{\omega}{\left(\omega^{2} + \dot{\sigma}^{2}\right)} = \sqrt{\omega^{2} + \left(\frac{d\dot{\sigma}}{ds}\right)^{2}} \frac{\omega}{\dot{s}^{2}} \quad (7)$$
(7)は LVE、NLVE に関わらず成り立つ公式である。

また、LVE であれば σ も正弦波となることから、 σ は位 相差 δ によって求めることができる。

$$\sigma(t) = \sin(\omega t + \delta) \tag{8}$$

(8)を(7)に代入することで線形理論値K_{LVE}を得る。

$$\kappa_{\rm LVE} = \frac{4}{\left(3 + \cos(2\omega t + 2\delta)\right)^{3/2}} \tag{9}$$

さらに、弱い NLVE の場合 (wNLVE)、 σ は位相が加わった正弦波と弱い非線形波の重ね合わせで得られると考える。線形波を σ_L とし、非線形波を σ_{NL} とする。

$$\sigma = \sigma_L + \varepsilon \sigma_{NL} \tag{10}$$

(10)を(7)に代入し、 ε の1次の項まで摂動展開することで摂動理論値 κ_{wLVE} を得る。

$$\kappa_{\text{NNLVE}} = \kappa_{\text{LNE}} + \frac{-1}{\left(3 + \cos\left[2(\alpha t + \delta)\right]\right)^{52}} \times \left(\dot{\sigma}_{NL} \frac{\left(17\cos\left[\alpha t + \delta\right] - \cos\left[3(\alpha t + \delta)\right]\right)}{\omega} + \ddot{\sigma}_{NL} \frac{\left(5\sin\left[\alpha t + \delta\right] + \sin\left[3(\alpha t + \delta)\right]\right)}{\omega^{2}}\right)$$
(11)

ここで κ と、これまで指標として扱ってきた Θ との関係 を示す。測定時間間隔を 0 に近づけた連続極限の下では、 3D-Lis の局所部は円の一部とみなすことが出来る。この円 に含まれる 2 点の中心角を $d\alpha$ 、弧の長さを ds、接線が交 わる外角 $d\theta$ とする。円の半径を R とすれば、 $ds = R d\alpha$ の関係が得られる。曲率 k=1/R であるので、 $d\alpha = \kappa ds$ が 得られる。連続極限では $d\alpha = d\theta$ が成り立つので、3D-Lis に沿って $d\theta$ を積分した Θ は k ds を 3D-Lis に沿って 1 周線 積分すればよい。最終的に次の公式が得られる。

$$\Theta = \oint_{\rm 3D-Lis} \kappa ds = \oint_{\rm 3D-Lis} \sqrt{\omega^2 + \frac{\ddot{\sigma}^2}{\omega^2 + \dot{\sigma}^2}} \frac{\omega}{\left(\omega^2 + \dot{\sigma}^2\right)^{3/2}} dt \quad (12)$$

以上のことから、実験値α、線形理論値α、摂動理論値α を求めると次のようになる。

(7)より、	実験值 $\alpha = \kappa ds$	(13)
(9)より、	線形理論値 $\alpha = \kappa_{LVE} ds$	(14)
(11)より、	摂動理論値 $\alpha = \kappa_{wLVE} ds$	(15)

(13)、(14)、(15)により_ルを変化させたときの NLVE の 移り変わりを比較評価できる。

3. 実験

試料にカーボンブラックを含まないスチレンブタジエ ンゴム(厚さ2mm)を用い、3D-Lisデータ取得には、捩 じり振動型の動的粘弾性測定装置(TA Instruments 社製 ARES-G2)を使用する。測定条件として、振動数は1Hz、 最大歪nは1%、10%、30%で走査する。温度は室温と し、各nにおいて、 γ が1周する間に σ を等時間間隔で 128点測定する。

4. 結果

4.1 αとθの比較

図 3 に LVE の範囲である $\gamma_0 = 1$ %の場合の $\alpha \ge \theta$ の 128 測定点の値を示す。 α は、 θ に比べてノイズが少なく連続 的な波形となっていることが分かる。この結果、 α の総和 Θ_{α} は 6.3 となるが、 θ の総和 Θ は 11.8 と非常に大きい値 なってしまった。LVE の場合、総和は 2 π となることから、 α は θ と比較してノイズを抑えることができる有効な解析 であるといえる。



図 3 αとθの 128 点測定値 (_{η=1%})

4.2 αの実験値と理論値との比較

ここでは、実験値α と(14)、(15) から求めたαを比較 する(図 4~図 6)。まず $_{\mathcal{H}}=1$ %では、実験値と線形理論値 が一致している(図 4)。なお、図 3 よりもノイズが大き く見えるのは、縦軸の最大スケールを 0.4 から 0.1 に小さ くしたためである。次に $_{\mathcal{H}}=10$ %では、実験値と線形理論 値でピークの山部分にずれが生じる(図 5 の▲と●)が、 摂動項を含めた理論値と実験値では良く合う結果となる (図 5 の■と●)。最後に $_{\mathcal{H}}=30$ %になると実験値と線形理

論値ではピークの山・谷部に大きな違いが見られる(図6)。 摂動理論値との比較では、ピーク高さの合う部分も見られ るが、摂動理論値では谷にあたる部分に実験値ではダブル ピークが見られ、形状が大きく異なる。

このように、理論値と実験値を比較することで、LVE から弱い NLVE、摂動項では表しきれない強い NLVE への 変化を明確に示すことができる。



図4線形理論値α、摂動理論値αと実験値αの比較(%=1%)



図 5 線形理論値α、摂動理論値αと実験値αの比較(%=10%)



図 6 線形理論値α、摂動理論値αと実験値αの比較(%=30%)

5. まとめ

3D-Lis を円弧とみなして曲率 κ を求め、曲率円の中心角 αを新たな NLVE 指標とした。また、 κ の時間変化を規格 化応力から解析的に厳密計算する方法を導き出した。これ により、 σ 応答のデータをフーリエ変換で加工する複雑な 解析が不要となった。さらに大きな成果として、LVE、摂 動項程度で示すことのできる弱い NLVE、摂動項では表し きれない強い NLVE の3段階に分類する手法を考案し、指 標値の大小関係を明確に区分することができた。

【参考文献】

1.武田、西村、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報 告、***No.21**, 1(2015).

2.武田、本多、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報 告、***No.22.** 18(2016) .

3.武田、本多、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報 告、***No.23**, 9(2017).

4.武田、柴田、津留崎、KISTEC研究報告、2019.