「学会賞」紹介

非線形動的粘弾性測定に基づく
繊維・高分子材料の疲労寿命の予知解析

高 原 淳

1. 緒 言

材料に繰り返し変形を印加すると材料の構造や物性が変化してついには破壊に至る。この現象は疲労と呼ばれ材料に起因する事故の最も大きな原因の一つとなっている。金属材料の場合、材料の疲労に起因する事故などが報告され、疲労は大きな社会問題となっている¹⁾。

繊維・高分子材料が構造材料として用いられる場合、疲労は材料の安全性と関連して極めて重要な物性となり、疲労機構の解明と疲労寿命の予知解析は極めて重要な研究課題である。従来、繊維・高分子材料の疲労の研究分野では、試料に加える歪み振幅あるいは応力振幅と疲労寿命の関係をプロットし、材料の疲労特性を評価するというS-N曲線法やクラックの成長速度を測定する破壊力学的な手法が適用されてきたが²⁾、これらの研究例では繊維・高分子材料に特有な高次構造や粘弾特性がほとんど考慮されていなかった。本稿では、繊維・高分子材料の疲労挙動を最も顕著に反映する非線形動的粘弾特性測定に基づく繊維・高分子材料の疲労挙動の解析と疲労寿命の予知解析について筆者らの研究成果を解説する。

2. 疲労過程における動的粘弾性変化と疲労破損様式

繊維・高分子材料は粘弾的性質を示し、それは温度、周波数、歪速度に強く依存する。周期的な繰り返し変形下での粘弾的エネルギー損失は試料の表面温度上昇と最終的な疲労破壊へと導く不可逆的な構造変化をもたらし、疲労挙動と密接に関連している。疲労過程における動的

粘弾性変化と試料表面温度上昇を連続測定するための粘弾性追従型疲労試験機を試作し、疲労過程における動的粘弾性変化と疲労挙動の関係について検討した³⁾。この疲労試験機では、試験片に一定振幅の正弦的変位を与え、刺激である動的歪信号をモニターし、応答である動的応力信号を応力センサーで検出し、さらに繰り返し変形下における試料表面温度、 θ を表面温度計でその場測定する。応力と歪みの信号の振幅の比より複素動的弾性率の絶対値、 $|E^*|$ をまた応力と歪みの位相差より力学的損失正接、 $\tan \delta$ を疲労中連続的に評価する。

疲労過程における動的粘弾性関数と θ の測定をガラス状態の可塑性ポリ塩化ビニル(p-PVC: 10phrのDOA(ジオクチルアジペート)を含む)³⁾、結晶性高分子の高密度ポリエチレン(HDPE)⁴⁾とその配向物⁵⁻⁷⁾、ポリブチレンテレフタレート(PBT)⁸⁾およびナイロンとその複合材料⁹⁻¹²⁾、エラストマーであるセグメント化ポリウレタンウレア(SPUU)^{13,14)}とスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体(SBS)¹³⁾、生体材料の犬緻密骨¹⁵⁾の各試料について行った。Fig.1は E' 、 $\tan \delta$ 及び表面温度上昇、 $\theta(=T_s - T_0; T_s$: 表面温度、 T_0 : 周囲温度)の疲労時間依存性を脆性破損と延性破損について模式的に示したものである。小さい動的歪振幅、低周囲温度あるいは周囲媒体への放熱が良好な場合には疲労初期過程で定常温度に到達し、 E' と $\tan \delta$ は破損に至る直前まで一定値を示し、疲労破損直前で E' が極大を、 $\tan \delta$ が極小を示し、極めて弾性的な状態で試料が破断する脆性破損が観察された。この過程の大部分はクラックが巨視的に成長していない

Analysis of Fatigue Lifetime of Polymeric Fibers and Polymeric Solids in Terms of Nonlinear Dynamic Viscoelastic Measurements

著者紹介 ATSUSHI TAKAHARA

Kyushu University, Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry

九州大学有機化学基礎研究センター 分子システム化学部門 教授 工学博士

著者は、高分子物性、高分子表面科学、集合分子科学を専門とされ、繊維学会「櫻田武」記念賞(1993年)、日本レオロジー学会有功賞(1995年)、繊維学会賞(1999年)を受賞されている。著書に、「高分子の力学物性」(共著、共立出版、1996年)、「大学院高分子科学」(共著、講談社サイエンティフィック、1997年)がある。

本稿では、繊維・高分子材料の疲労挙動を最も顕著に反映する、非線形動的粘弾性測定に基づく繊維・高分子材料の疲労挙動の解析と、疲労寿命の予知解析についての研究成果を解説していただいた。

Fig. 1 Schematic representation of variations of E' , $\tan \delta$, and surface temperature increase, θ with time during the fatigue process for (a) brittle and (b) ductile (thermal) failures.

段階で、クラックの急速な成長は E' の極大直後に起こっている。この E' の極大あるいは $\tan \delta$ の極小は分子鎖の局所的な配向、あるいはphysical agingに対応していると考えられる。一方、大きな動的歪振幅、高周囲温度あるいは断熱的な条件では、 E' の減少、 $\tan \delta$ の増加、試料の温度上昇過程で試料が破断する延性破損が観測され、破断面の塑性変形が顕著であった。特に、室温より20~40K高温側に α_a 吸収温度を有するガラス状高分子の場合、室温での疲労試験でも試料温度が α_a 吸収温度に到達し、試料が著しい軟化を示す熱破損と呼ばれる現象が観測された。このように疲労過程における動的粘弾性と試料表面温度変化の測定に基づき、疲労破壊機構を分類できることが明らかになった。

3. 疲労破壊の規準式^{3~14)}

高分子材料に繰り返し変形を加えると、試料の粘弾的性質のために発熱が起り、試料温度が上昇する。疲労中の試料温度上昇から、疲労過程の試料の温度上昇に相当する疲労発熱量、 H_H と、粘弾的に評価されるエネルギー損失量 H の間には大きな相違があることが明らかとなった。ここでエネルギー損失のうち熱に変換される割合を κ とすると、疲労過程における θ の上昇速度は(1)式で表

される。

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\rho c} \{ \kappa H - H_D \} = \frac{1}{\rho c} \{ \kappa \pi f \varepsilon_d^2 E'' - \kappa \theta \} \quad (1)$$

ここで、 H は単位時間当たりの粘弾性的エネルギー損失、 H_D は周囲媒体への放熱速度、 ρ は密度、 c は比熱、 f は周波数、 E'' は損失弾性率、 κ は周囲媒体への熱伝達係数である。 κ には試料の比表面積が含まれている。 H から H_H を差し引いた部分は疲労破壊を引き起こす不可逆的な構造変化に費やされるエネルギー H_S に対応すると考えた。すなわち、疲労破壊は不可逆的な構造変化に費やされるエネルギー損失があるしきい値、 C に達したときに起こると考えた。疲労過程における動的粘弾性変化と試料表面温度の上昇から、(1)式に各変数を代入し κ を評価した。ただし κ は、疲労試験中断後の θ の変化より評価した。 H_S の疲労過程での平均値、 $H_{S,av}$ を求め、種々の高分子材料の $H_{S,av}$ と疲労寿命、 t_f の両対数プロットすると、Fig.2に模式的に示すように低疲労寿命側での傾きが-1、高疲労寿命側である一定値に漸近し、次式が成立した。

$$(H_{S,av} - H_0) t_f = C \quad (2)$$

すなわち(2)式は、Fig.2(b)に示すように疲労過程で構造

Fig. 2 (a) Schematic representation of the relationship between average hysteresis loss dissipated for irreversible structural change and fatigue lifetime. (b) Schematic representation of the change of H_s up to the fatigue failure.

変化に費やされるエネルギー $H_{s,av}$ からある一定値、 H_0 を差し引いたものの総和がCに達したときに疲労破壊が起こることを示す疲労破壊規準式である。Cは疲労破壊までに構造変化に費やされた有効エネルギー損失の総和、 H_0 は疲労限界エネルギー損失である。この式はp-PVC, HDPE, PBT, ナイロン6, SPUU, SBSエラストマーに対して成立することを確認した³⁻¹³。(2)式により、短時間の非破壊試験により疲労寿命の定量的予測が可能となった。Fig.3は種々の高分子材料の疲労の規準式のC値をまとめたものである。定数Cはガラス状高分子のp-PVCで最も低く、ついでナイロン6, PBT, HDPEの順に増大した。これらの結果は結晶性高分子は結晶の塑性変形などにより外部からの力学的エネルギーを吸収することができるために耐疲労性が優れていることを示唆している。またエラストマーには大変形を加えることができるため、著しく高いC値を示した。またSBSエラストマーとSPUUを比較すると、ハードセグメントが塑性変形でエネルギーを吸収できるSPUUがガラス状の脆いハードセグメントを有するSBSに比べて高いC値を示した。一方、 H_0 は線形粘弾性限界の歪み量の大きなエラストマーで高く、その著しく小さいHDPEの場合、ほぼ0の値を示した。HDPEの場合は、疲労中に歪み振幅を変えた場合にも疲労の規準式が成立したが、ソフトセグメントのガラス転移温度が著しく低いSPUUの場合は、疲労被害のhealingが観測された。このHealingの問題は分子運動特性が密接に関わっており、今後検討すべき課題の一つである。

Fig. 3 Values of total hysteresis loss dissipated for irreversible structural change for various polymers.

4. 複合材料の疲労挙動⁸⁻¹²⁾

複合材料は種々の構造材料に利用されており、疲労寿命の予測と耐疲労性の向上は材料の安全性の確立のために極めて重要である。30wt%のガラス短繊維で強化した

PBT⁸⁾とナイロン6^{9,10)}の疲労挙動におよぼすガラス繊維表面処理の影響を検討し、界面の影響を考慮した疲労破壊規準式を提案した。表面未処理GF短繊維(SUSGF)で強化した複合材料は、表面アミノシラン処理GF短繊維(SMSGF)で強化した複合材料に比べて疲労中の表面温度上昇は高く、 E' の低下は顕著であった。SUSGFで強化した複合材料の場合、ガラス繊維-マトリクス高分子間の界面相互作用が弱く、ガラス繊維-マトリクス高分子の界面剝離が容易に起こる。ガラス繊維の弾性率はマトリクス高分子に比べて数十倍高いため、界面剝離が起こればマトリクスに動的歪が集中する。したがってSUSGFで強化した複合材料のマトリクスに加わる動的歪はSMSGFで強化した複合材料に比べて大きくなり、高い発熱量を示した。疲労を中断して試料を液体窒素中で破断し表面を研磨した試料の走査型電子顕微鏡観察を行った。SUSGFで強化した複合材料の場合、界面の接着性が弱く、短時間で界面剝離を起こすことが明らかとなった。一方、SMSGFで強化した複合材料の場合、GF表面がシランカップリング剤処理されているため界面の接着は強固であった。GF強化複合材料に疲労の規準式を適用するために、マトリクスに印加されている真の動的歪振幅を温度上昇に基づき推定した。SUSGFで強化した複合材料の場合、界面剝離のためにマトリクスに均一に動的歪が分布し、SMSGFで強化した複合材料の場合、GF/マトリクス高分子界面の接着が強固であるため界面での動的歪はゼロで繊維間の中点で動的歪は最大となるというモデルを仮定した。さらにそのモデルにより評価したマトリクスに印加される動的歪振幅を用いて(2)式の複合材料への適用を検討した。マトリクスに加わる動的歪の分布を考慮することにより、複合材料でも疲労破壊規準式の適用が可能であった。分子複合系である(ナイロン6/モンモリロナイト)複合系でも同様に疲労破壊の規準式が成立した^{11,12)}。

5. 非線形粘弾性の発現と疲労挙動¹⁵⁻²⁰⁾

疲労破壊が起こる条件下では試料に線形粘弾性限界を越える動的歪振幅が印加されている。著しく大きな動的歪振幅の場合、非線形粘弾性の発現にともない、みかけの弾性率の低下、 $\tan \delta$ の増加が観測され、応答応力波形の正弦波からのずれが顕著になる。Fig.4は液晶高分子であるベクトラン繊維に大きな正弦的な動的歪を印加した場合の、応答応力の正弦波からのずれを示したものである。動的歪振幅の増大とともに正弦波からのずれが顕著になり、非線形粘弾性の発現は不可逆的な構造変化と関連していることが示唆される。種々の高分子材料の疲労過程における非線形粘弾性変化を連続的に測定し、非線形粘弾性と疲労挙動の関係について検討した。非線形性

Fig. 4 Strain amplitude dependence of response stress signals of Vectran fiber at 303K after 100 sec from the start of the fatigue testing.

の程度を定量的に評価するために応答応力のフーリエ解析を行った。試験片に、周波数、 f (角周波数、 ω) の一定振幅の正弦の変位を与え、観測される応答応力をフーリエ級数で表した。

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \sigma_1 \sin \omega t + \sigma_2 \sin 2\omega t + \sigma_3 \sin 3\omega t + \dots \quad (3)$$

ここで σ_n は応答応力のフーリエ係数である。応答応力波形のデジタルデータをフーリエ解析し、非線形粘弾性を定量的に評価するために十次までの高調波成分の振幅の和と基本波成分の振幅の比より非線形粘弾性パラメータ (NVP) を (4) 式で定義した。

$$NVP = \frac{\sigma_2 + \sigma_3 + \dots + \sigma_{10}}{\sigma_1} \quad (4)$$

種々の繊維・高分子材料について疲労寿命とNVPの関係を検討し、NVPの増大に伴ない疲労寿命が低下するこ

とを観測した。これらの事実は疲労現象が非線形粘弾性の発現と密接に関連していることを示している。またNVPの疲労時間依存性を測定すると、また疲労破壊直前で、NVPが急激に増大する疲労破壊の前駆現象が確認でき、疲労の進行が予知できることを明らかにした。

種々の分子鎖の剛直性の異なる高分子繊維の疲労挙動と非線形動的粘弾性挙動を比較検討した。分子鎖剛直性係数 Z は光弾性測定に基づき評価した。屈曲性分子鎖を有するポリビニルアルコール (PVA) 繊維とナイロン6繊維では剛直性係数 Z は小さく、剛直性分子鎖を有するベクトラン繊維とポリパラフェニレンテレフタルアミド (PPTA) 繊維では Z は大きい値を示した。ポリエチレンテレフレート (PET) 繊維の分子鎖は剛直的な芳香環を含むので、 Z は上記二種類の繊維の中間値を示した。Fig.5は種々の高分子繊維のNVPの動的歪み振幅依存性である。分子鎖剛直性の増加に伴い、高分子材料の非線形動的粘弾性が顕著になることが明らかである。微小変形の場合、高分子材料のNVP値は分子鎖剛直性の増加と共にわずかに増加した。大変形の場合には、分子鎖剛直性の増加に伴う高分子材料のNVP値の著しい増大が観測された。一方、屈曲性高分子の場合、その屈曲性分子鎖から構成された非晶領域で大変形を容易に吸収できるので、低いNVP値を示した。剛直性高分子の場合には、剛直な分子鎖は外部の大変形の歪みを容易に吸収することが期待できず、分子鎖のすべりなどに起因する不可逆的な凝集構造変化が起こりやすい。このため、分子鎖剛直性の増加と共に、高分子繊維の非線形粘弾性は顕著になったと考えられる。

高分子繊維に強制変形を加えた場合、応答応力は1周

Fig. 5 Strain amplitude dependence of NVP for various polymeric fibers with different chain rigidity at 303K after 100 sec from the start of the fatigue testing under static strain of 1.8%.

期内で応力の増加する変形過程と応力の減少する回復過程に分けられる。高分子繊維はその複雑な高次構造のため、Fig.4に示すように強制変形の変形過程とその強制変形が回復する回復過程において異なる非線形動的粘弾性挙動を示すと考えられる。正弦的な動的変位を用いた場合、一周期の動的変形過程に試料の変形速度が異なる変形領域が存在する。その変形・回復過程と変形速度の非線形動的粘弾特性に与える影響を検討するために、各変形過程でのNVPを評価した。屈曲性のPVA繊維及びナイロン6繊維はNVP値が平均的に低く、回復過程のNVPは引張過程よりわずかに高い。剛直性のベクトラン繊維及びPPTA繊維は回復過程のNVPが非常に高いが、引張過程のNVPは回復過程のそれよりはるかに低い。PET繊維の分子鎖剛直性は以上に述べた両種類の繊維の中間値であり、非線形粘弾特性は剛直性高分子繊維と屈曲性高分子繊維の中間的挙動を示した。分子鎖剛直性の低い高分子に比べて、分子鎖剛直性の高い高分子は剛直性分子鎖の非晶領域が大変形の動的歪みを吸収することがより困難となり、特に回復過程では、キック形成が観察された。このため、分子鎖剛直性の増加に伴い、高分子繊維の回復過程での非線形粘弾性は急激に増加したと考えられる。

Fig.6は高分子繊維の疲労寿命と分子鎖剛直性係数 Z との関係である。分子鎖剛直性の増加に伴い、高分子繊維の疲労寿命が低下した。剛直性高分子は屈曲性高分子のような分子鎖間の物理的な絡み合いが少なく、大変形の場合、分子鎖が互いにすべりやすく、不可逆的変形が顕著となる。このため、分子鎖剛直性の高い高分子は疲労過程における凝集構造の不可逆変化に起因する疲労強

度の低下が顕著であり、疲労寿命が分子鎖剛直性の低い高分子に比べてはるかに低下したものと考えられる。

以上のような繊維高分子材料の非線形動的粘弾性の原因として、1)応力-歪曲線の非線形性や非対称性、2)多相構造に起因する動的歪の不均一な分布、3)破壊に関連したクレーズやキックの生成などがあげられる。これら非線形動的粘弾性は疲労現象と密接に関連している。前述の疲労破壊標準式の構造変化に費やされるエネルギー損失が、非線形粘弾性の各応答成分とどのように関連しているかは今後の検討課題の一つである。

6. おわりに

繊維・高分子材料の疲労挙動を材料固有の性質である非線形動的粘弾性に基づき解析することにより、疲労寿命の予知が可能となった。この手法を種々の繊維・高分子材料に対して適用し、疲労データの蓄積を行えば複合材料も含めて種々の材料の疲労寿命の予測が可能となり、耐疲労性繊維高分子材料の設計、材料の安全性の向上、構造材料の軽量化による省エネルギー化にも大きく貢献することを確信している。

謝 辞

本研究を行うに当たって、「繊維・高分子材料の疲労」の研究テーマに取り組む機会を与えてくださり、またご教示いただいた高柳素夫九大名誉教授、梶山千里教授(九大院・工)に心より感謝いたします。また一緒に研究に携わっていただいた共同研究者の皆様に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 小林英男, 材料科学, 29, 8(1992).
- 2) R. W. Hertzberg J. A. Manson, "Fatigue of Engineering Plastics", 1980, Academic Press.
- 3) A. Takahara, K. Yamada, T. Kajiyama, M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 597(1980).
- 4) A. Takahara, K. Yamada, T. Kajiyama, M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1085(1981).
- 5) N. Kaiya, M. Kugishima, A. Takahara, T. Kajiyama, 繊維学会誌, 42, T-127(1986).
- 6) N. Kaiya, A. Takahara, T. Kajiyama, *Polym. J.*, 21, 523(1989).
- 7) 高原 淳, 日本レオロジー学会誌, 23, 217(1995).
- 8) A. Takahara, T. Magome, T. Kajiyama, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 32, 839(1994).
- 9) A. Yamashita, A. Takahara, T. Kajiyama, *Proc. 5th SAMPE Symp.*, 73(1997).

Freq.=11Hz, Temp.=303K, $\epsilon_s=1.8\%$, $\epsilon_d=1.4\%$

Fig. 6 Relationship between fatigue lifetime and chain rigidity index, Z under the imposed dynamic strain amplitude of 1.4% and the static strain of 1.8%.

- 10) A. Yamashita, S. Higashi, S. Komatsu, A. Takahara, T. Kajiyama, *Key Eng. Mater.*, **137**, 147 (1998).
- 11) 山下敦志, 高原 淳, 梶山千里, 日本レオロジー学会誌, **24**, 117 (1996).
- 12) A. Yamashita, A. Takahara, T. Kajiyama, *Composite Interfaces*, **6**, 247 (1999).
- 13) 高原 淳, 田下純一, 梶山千里, 高柳素夫, 高分子論文集, **39**, 203 (1982).
- 14) A. Takahara, J. Tashita, T. Kajiyama, M. Takayanagi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **18**, 13 (1985).
- 15) A. Takahara, K. Yamada, T. Kajiyama, M. Takayanagi, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2653 (1981).
- 16) N.-J. Jo, A. Takahara, T. Kajiyama, *Polym. J.*, **25**, 721 (1993).
- 17) N.-J. Jo, A. Takahara, T. Kajiyama, *Polym. J.*, **26**, 1027 (1994).
- 18) N.-J. Jo, A. Takahara, T. Kajiyama, *Polymer*, **38**, 5195 (1997).
- 19) T. Liang, K. Tokunaga, A. Yamashita, A. Takahara, T. Kajiyama, *Polym. Bull.*, **36**, 477 (1996).
- 20) T. Liang, K. Saito, A. Takahara, T. Kajiyama, *Polym. J.*, **28**, 801 (1996).
- 21) T. Liang, A. Takahara, K. Saito, T. Kajiyama, *Polymer*, **39**, 5387 (1998).

プラスチック成形加工学会

第46回講演会

—プラスチックフィルム・繊維の最新技術と将来—

日 時：1999年11月26日(金) 11：10～17：20

場 所：東洋紡績(株)総合研究所, 大津市堅田2-1-1(〒520-0292)

主 催：プラスチック成形加工学会

協 賛：(株)繊維学会ほか

内 容：

(1)11：10～12：10

「フィルム成形機&二軸延伸機の最近の進歩」

三菱重工業(株) 竹内 直和

(2)13：10～14：10

「フィルム・繊維成形の解析技術」

出光石油化学(株) 金井 俊孝

(3)14：10～15：10

「フィルム・繊維成形の成形性と新規フィルムの開発」

東洋紡績(株) 石原 英昭

(4)15：20～16：20

「フィルム成形の解析技術—キャスト・延伸・巻取」

金沢大学 山田 敏郎

(5)16：20～17：20

「溶融紡糸の最近の技術」

東京工業大学 鞠谷 雄士

定 員：100名(先着順, 定員に達し次第締切)

参加費：会員(含協賛学協会会員)15,000円, 学生会員3,000円, 非会員30,000円

申込み方法：所定の「参加申込書」(コピーも可)に必要な事項を記入の上, 下記までお申し込み下さい。

ご送金は、銀行振込・郵便為替または現金にてお送り下さい。(ご希望の方には請求書をお送りいたします)

申込み・問合せ先：

東京都渋谷区桜丘町15-8(〒150-0031)桜丘ビル203

社団法人プラスチック成形加工学会事務局

電話：03-3770-4416, FAX：03-3770-4417

郵便為替番号 00130-7-402104