1311 体積変化を考慮したゴム充填ポリマーブレンドの変形解析 Deformation analysis of rubber-filled polymer considering volume change behavior

○学 北村広之 (山形大・院)

正 黒田充紀 (山形大・工)

Hiroyuki KITAMURA

Mitsutoshi KURODA

Yamagata University, Yonezawa, 992-8510 Yamagata, Japan

Fax:0238-26-3205 E-mail: eem49285@ dip.yz.yamagata-u.ac.jp

Key words: polymer blends; rubber-filled; volume change; tension and compression tests; finite element simulations.

1. 緒言

プラスチック材料は軽量且つ加工性、耐腐食性に優れ、日用品から構造材料に至るまで、幅広い製品に利用されている。現在は、ポリマーを単体で利用するのではなく、複合材料や充填高分子など多成分、多機能材料への移行が著しい。用途に適した材料特性を得る手法の一つに、プラスチック材料に様々な異種材料を混合させるポリマーブレンドが挙げられる。例えば、ゴム粒子のような低強度材料をプラスチック材料内部に充填させることで、靱性の改善が図られる。材料の組み合わせや体積分率等、最適な条件を求めるために、実験からのアプローチが盛んに行なわれている。しかし、ブレンドによって靱性が増すメカニズムは力学的には明確に説明されていない。このメカニズムを詳細に説明することができれば、目的の材料特性を持ったプラスチック材料を設計することが容易になるはず。

本研究では、ゴム粒子を内部に充填させたポリマーブレンドの塑性変形挙動を精度よく再現するモデルを構築することを目的とする。ポリマーブレンド内部に充填されたゴム粒子は、変形とともに母材から剥離し、マイクロボイドを形成させる。ゴム粒子を充填させたポリマーブレンドはボイド材として取り扱うことができる。鋳造材料等の数値解析に良く用いられる Gurson モデル⁽¹⁾とボイド成長による体積変化が降伏条件に左右されない非関連流動則を応用して、モデル化を行なう。数値解析に必要な材料パラメータを実験により同定するが、解析対象とする材料モデルに近い状態で実験を行なうことが重要である。詳細な実験により材料パラメータを同定した後、提案モデルを用いて一軸引張試験のシミュレーションを行ない、力学挙動の再現を試みる。

2. 構成式

微小変形、有限塑性性を考慮し変形速度テンソル $\mathbf{D}$ を弾性部分、塑性部分に分解し次のように定義する。

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^e + \mathbf{D}^p \quad (1)$$

弾性部分 $\mathbf{D}^e$ にはフック則により次式を用いる。

$$\mathbf{D}^e = \mathbf{C}^{-1} : \boldsymbol{\sigma} \quad (2)$$

降伏関数には、ポリマーブレンド内部のボイド成長と静水応力依存性を考慮した次式⁽²⁾を用いる。

$$\Phi_Y = \frac{\tilde{\sigma}_e^2}{\sigma_F^2} + \frac{\mu_Y \tilde{\sigma}_m}{\sigma_F} \left(2 - \frac{\mu_Y \tilde{\sigma}_m}{\sigma_F} \right) + 2q_Y f \cosh \left(\frac{3\tilde{\sigma}_m}{2\sigma_F} \right) - 1 - (q_Y f)^2 = 0 \quad (3)$$

ここに、 $\tilde{\sigma}_e = \sqrt{3/2 \tilde{\boldsymbol{\sigma}}' : \tilde{\boldsymbol{\sigma}'}}$ 、 $\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \boldsymbol{\sigma} - \alpha$ 、 $\boldsymbol{\sigma}$ は Cauchy 応力、 α は背応力、 $(\quad)'$ は偏差成分、 $\tilde{\sigma}_m = \tilde{\boldsymbol{\sigma}} : \mathbf{I}/3$ 、 σ_F は母材の流れ応力、 f はボイド含有体積分率、 q_Y は材料定数である。

変形速度テンソルの塑性部分 $\mathbf{D}^p$ には次式の非関連流動則を用いる。

$$\mathbf{D}^p = \dot{\Lambda} \mathbf{N}^p, \quad \mathbf{N}^p = \frac{\partial \Phi_P}{\partial \boldsymbol{\sigma}} \quad (4)$$

ここに、 Φ_P は塑性ポテンシャル関数であり、次式を仮定する。

$$\Phi_P = \frac{\tilde{\sigma}_e^2}{\sigma_F^2} + \frac{\mu_P \tilde{\sigma}_m}{\sigma_F} \left(2 - \frac{\mu_P \tilde{\sigma}_m}{\sigma_F} \right) + 2q_P f \cosh \left(\frac{3\tilde{\sigma}_m}{2\sigma_F} \right) \quad (5)$$

ここに、 μ_P と q_P はそれぞれ母材とボイドの体積増加を制御するパラメータである。式(5)を式(4)に代入すると次のようになる。

$$\mathbf{D}^p = \dot{\Lambda} \left[\frac{3\tilde{\sigma}_e'}{\sigma_F^2} + \frac{q_P f}{\sigma_F} \sinh \left(\frac{3\tilde{\sigma}_m}{2\sigma_F} \right) \mathbf{I} + \frac{2}{3} \left(\frac{\mu_P}{\sigma_F} - \frac{\mu_P^2}{\sigma_F} \tilde{\sigma}_m \right) \mathbf{I} \right] \quad (6)$$

ボイドを含むマクロな材料の塑性仕事と、母材の塑性仕事の等価性を仮定すると、 $\dot{\Lambda}$ が以下のように導かれる。

$$\dot{\Lambda} = \frac{(1-f)\sigma_F \dot{\tilde{\epsilon}}^p}{\tilde{\boldsymbol{\sigma}} : \frac{\partial \Phi_P}{\partial \boldsymbol{\sigma}}} \quad (7)$$

ここで、 $\dot{\tilde{\epsilon}}^p$ は母材の相当塑性ひずみ速度を示し、次のようなべき乗関係にある。

$$\dot{\tilde{\epsilon}}^p = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\sigma_F}{r\sigma_0 + (1-r)\sigma_0 \bar{g}(\bar{\epsilon}^p)} \right)^{1/m} \quad (8)$$

ここに、 $\dot{\epsilon}_0$ は基準ひずみ速度、 σ_0 は初期降伏応力、 m はひずみ速度敏感性指数、 $\bar{g}(\bar{\epsilon}^p)$ はマクロな静水応力を考慮した母材の硬化関数、 r は移動硬化係数である。

塑性体積ひずみ速度 $\dot{\tilde{v}}^p$ は式(6)から次式で与えられる。

$$\dot{\tilde{v}}^p = \mathbf{D}^p : \mathbf{I} = \dot{\Lambda} \left[\frac{3q_P f}{\sigma_F} \sinh \left(\frac{3\tilde{\sigma}_m}{2\sigma_F} \right) \right] + \dot{\Lambda} \left[2 \left(\frac{\mu_P}{\sigma_F} - \frac{\mu_P^2}{\sigma_F^2} \tilde{\sigma}_m \right) \right] \quad (9)$$

$$= \dot{\tilde{v}}_{V(f)}^p + \dot{\tilde{v}}_{V(M)}^p$$

ここで、右辺第1項がボイド、第2項が母材の塑性体積ひずみ速度となり、添字をそれぞれ f 、 M として示す。ボイド含有体積分率の発展式は、

$$\dot{f} = (1-f)\dot{\tilde{v}}_{V(f)}^p - \dot{\tilde{v}}_{V(M)}^p \quad (10)$$

で与えられる。

背応力の発展式には次式を仮定する。

$$\dot{\alpha} = b \dot{\Lambda} \tilde{\boldsymbol{\sigma}} \quad (11)$$

ここに、係数 b は一定ひずみ速度の比例負荷下で、完全等方硬化則と完全移動硬化則の単軸引張解析応答が一致するという条件から決定する。

3. 実験

3-1 試供材料

解析対象とするポリマーブレンドは、母材にポリカーボネイト (PC)、内部に充填するゴム粒子に SEBS 水添スチレン系熱可塑性エラストマーを用いる。PC と SEBS を混練したペレットから射出成形のみで試料を作製すると、射出方向の内部状態は、Fig. 1(a)のようにゴム粒子が配向を起し、流動方向に沿った形で並んでしまう。これでは変形とともに、内部に球状ボイドを生成させることは難しい。内部に球状ボイドを生成させるために、まず材料を射出成形機を用いて角柱に加工した後、温間プレス加工を施すことで、ゴム粒子を球状に充填させることが可能となった (Fig. 1(b), (c))。プレ

ス条件は、加熱温度 270℃、保持時間 20 分とした。本研究では、この方法で作成したポリマーブレンドを解析対象として扱い、材料パラメータを同定するための実験に使用する。また、母材となる PC も同様の方法で試料を作製し、実験を行なう。

3-2 引張・圧縮試験

降伏現象における静水応力依存性は、係数 $\mu_Y^{(3)}$ によって規定される。 μ_Y は引張降伏応力 σ_T と圧縮応力値 $|\sigma_C|$ から次式のようになる⁽³⁾。

$$\mu_Y = 3 \left(\frac{|\sigma_C| - \sigma_T}{|\sigma_C| + \sigma_T} \right) \quad (12)$$

引張・圧縮降伏応力を求めるために、20vol% の SEBS を混合したポリマーブレンド (PC-20vol%SEBS) に対して引張・圧縮試験を行った。引張試験では、平行部 70mm、板厚 2mm、板幅 6mm のダンベル試験片を、圧縮試験では、標点間距離 10mm、板厚 5mm、板幅 9mm の角柱試験片を使用する。それぞれひずみ速度が一定になるように試験を行なう。但し、ここでのひずみ速度とは、試験速度を標点間距離で除した公称ひずみ速度とする。また、圧縮する際には試験片の接触面に二硫化モリブデンを塗布し、摩擦による拘束を軽減させる。測定結果を Fig. 2 に示す。射出成形のみの場合 (Compression 2) と比較すると、降伏応力が約 10% 低下していることがわかる。これは、射出成形後のプレス加工により、試料の配向 (Fig. 1(a)) が緩和された影響と考えられる。Fig. 2 から PC-20vol%SEBS について $\mu_Y = 0.089$ の値を得た。しかし、引張におけるボイドの成長収縮挙動を考慮すると、 $\mu_Y = 0$ と仮定 (Tension analysis, Compression analysis) しても実験結果を再現できることがわかった。

3-2 体積変化測定

母材となる PC の体積変化挙動は μ_p に、ボイドの成長による体積変化は q_p によってそれぞれ支配される。引張および、圧縮変形に伴う塑性体積ひずみを質量密度法により測定した。結果を Fig. 3 に示す。PC に関しては、引張、圧縮ともにほとんど体積変化を起こさない傾向にある。PC-20vol%SEBS の場合、引張において体積が膨張する。引張における体積変化挙動を再現するために、 q_p に対して次のような関数を用いる。

$$q_p = q_{p0} \exp(-c_p \bar{\epsilon}^p) \quad (13)$$

Fig. 3 中に示すように $q_{p0} = 1.3$ 、 $c_p = 5.0$ を用いる (Computation) ことにより、ポリマーブレンドの体積変化を再現することができる。圧縮においては、わずかながら体積が減少する傾向がある。これは、圧縮によってボイドの収縮が起こり、それがマクロな体積減少という形で現れたと考えることができる。圧縮における解析結果 (Computation 2) と比較すると、ひずみの上昇に伴い解析値が実験値を上回ることがわかる。これは、圧縮によるボイドの収縮が SEBS の残留物等により阻害されているため、実際の体積変化は小さくなっていると考えられる。

4. 今後の展望

前節で、解析対象とする試料および、材料パラメータの同定のための実験方法について検討を行った。

静水応力依存性に関しては、母材となる PC についても詳細に実験を行ない、SEBS をブレンドしたことによる影響を確認する必要がある。

PC-20vol%SEBS の体積変化測定の結果から、引張により体積は増加し、圧縮では減少することがわかった。今後は各ひずみ値に対する実験数を増やし、体積変化挙動の詳細なモデル化を目指す。さらに、同じ試料を用いて引張・圧縮反転試験を行ない、移動硬化係数を同定する。実験から必要なパラ

メータを得ることができた後、引張試験解析を行ない、提案モデルを検討する。

Fig. 1 SEM micrographs of specimen: (a) surface (injection molding); (b) surface (injection molding and press work); (c) cross section (injection molding and press work).

Fig. 2 Uniaxial tension and compression test results for PC-20vol%SEBS blend.

Fig. 3 Volume change of PC and PC-20vol%SEBS blend.

謝辞：本研究を進めるにあたり、本学機能高分子工学科石川優教授に多大なご協力を頂きました。ここに記して深謝いたします。

参考文献

- (1) Gurson, A.L., J. Eng. Mat. Tech. **99**(1977), 2-15.
- (2) Lazzeri, A., Bucknall, C.B., J. Mat. Sci. **28**(1993), 6799-6808.
- (3) 黒田, 築山, 石川, 日本機械学会 2005 年度年次大会講演論文集(2005) in press.