メタクリル樹脂の圧縮クリープとその温度特性*

荒井 定吉** 鈴木 功**

Compressive Creep Behaviour of Acrylic Resin and Its Temperature Dependence

by

Teikichi ARAI and Isao SUZUKI

(Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Most of the studies on the linearity of creep of linear high polymers have been carried out by tension experiment within the small deformations in which the strains can simply be given by one-dimensional elongation ratios. In this research, the creep behaviours of an amorphous high polymer polymethyl methacrylate in compression are precisely investigated, using the modified Koka Flow Tester with cylindrical test pieces of various dimensions. The temperature investigated covers a wide range from room temperature to that of the rubbery state of the sample, and the initial compressive stresses σ_0 between 2.5 and 100 kg/cm² are used. The one-dimensionally expressed apparent strain $\varepsilon_c(t)$, defined by $(h_0 - h(t))/h_0$ in which h_0 is the initial height of the specimen and $h(t)$ the height at time t , ranges from 0.5 to 45% (Fig. 1). The results are as follows:

To the creep within the “critical creep time for viscous flow” as well as to the instantaneous deformation, Mooney-Treloar-Rivlin's equation for rubber elasticity is found well applicable by neglecting the effects of compression surfaces upon the internal stress distribution and merely introducing thereto the time factor as shown by the following two formulas:

$$\sigma_0 = -G_{oe} \left[\alpha_{oe} - \frac{1}{[\alpha_{oe}]^2} \right], \quad (1)$$

where G_{oe} is the rigidity for the ordinary instantaneous deformation and α_{oe} the corresponding deformation ratio given by h_{oe}/h_0 (Figs. 2 and 3), and

$$\sigma_0 = -G_c(t) \left[\alpha(t) - \frac{1}{[\alpha(t)]^2} \right]. \quad (2)$$

Where $G_c(t)$ is the retarded rigidity defined by the one third of the reciprocal of the creep compliance $J_c(t)$, and $\alpha(t)$ the deformation ratio given by $h(t)/h_0$ (Fig. 4 and Table 1). The fact that these relations are applicable is expected to be a good evidence not only of the linearity of creep but also of the ideally elastic response of the specimen at each instant. Furthermore, the apparent creep compliance $\varepsilon_c(t)/\sigma_0$ vs. $\log t$ curves for different temperatures with test pieces of prescribed dimensions (Fig. 5) are superimposed by shifting along the time axis, to give a single master curve (Fig. 6). From this curve, the true creep compliance $J_c(t)$ vs. $\log t$ curve is calculated by using the beforesaid Eq. (2) (Fig. 7). Although these treatments of experimental data of different temperatures may be explained by the “method of reduced variables”, some undeniable criticisms must be given on the analytical method of creep by the mechanical models from the experimental facts concerning the heat absorption at the creep recovery of Oppanol B 100.

(Received Feb. 3, 1961)

1. 緒 言

鎖状高分子の圧縮によるクリープの測定法は工業的にもあまり用いられず、その研究も引張りクリープに

比べてきわめて少ない。これはその変形の機構上、圧縮壁面の影響で、試料内部の応力とひずみの関係が特に複雑となり、その正しい関係を理論的に導くことが困難であるためと思われる。既往のクリープの線形性に関する研究が一般に引張りでひずみ量が延伸率によ

* 原稿受付 昭和36年2月3日

** 東京工業大学

って一次元的に与えられる微小変形の領域で行なわれたのもこの理由によるものであろう。本研究は圧縮法を鎖状高分子の工業的なクリープ試験法として用いるために行なった工学的な基礎研究である。

2. 実験

測定装置は著者らが多年研究を継続してきた高化式フローテスターを更に低荷重の圧縮クリープとその回復を測りうるよう改造したものである。試料は商品名 Acrylite と呼ぶ三菱レイヨン(株)製の流し込み重合法による無定形高分子ポリメチルメタクリレートで、その厚い板状のものから円筒形に機械加工し、160°C で1時間加熱処理し、除ひずみと脱水を完全に行なったものについて測定した。なお、本論文においては入手日時を異にしたものを区別するために(1)、(2)および(3)の番号を付記した。測定法の細部は既に報告した。測定温度域は室温からゴム状弾性域にわたる広いもので、初期圧縮応力 σ_0 としては 2.5~100 kg/cm² を用いた。試料の初めの高さを h_0 、荷重後 t 時間経過したときの高さを $h(t)$ として、 $[h_0 - h(t)]/h_0$ で示される一次元的に表わされる見かけのひずみ $\epsilon_a(t)$ は 0.5~45% の範囲である。

3. 結果ならびに考察

Fig. 1 は 110°C における $\epsilon_a(t)$ と経過時間 t との関係曲線である。図中の d_0 は試験片の初めの直径である。ひずみをこのように $\epsilon_a(t)$ で表現すると、それは荷

Fig. 1 Variation of the apparent strain $\epsilon_a(t)$ of Acrylite-(1) at 110°C with creep time t for a series of loads W

重に比例せず、非線形性であるように見える。これは Fig. 2 に示したひずみ ϵ_{oe} と圧縮荷重 W との関係についても指摘される。これらの関係を Mooney-Treloar-Rivlin らによって導かれたゴム弾性の理論式に時間の

Fig. 2 Relation between the load W and the apparent instantaneous strain ϵ_{oe} of Acrylite-(1) for the transition and the rubbery state region

Fig. 3 Relation between the initial stress σ_0 and the average ordinary instantaneous shear strain $[-\alpha_{oe} + (\alpha_{oe})^2]$ of Acrylite-(1) for various temperatures. The individual ordinary shear moduli are as indicated

Table 1 Variation of the deformation ratio $\alpha(t)$ of Acrylite-(3) at 110°C under the initial stress σ_0 of 13.3 kg/cm² with time t for a series of samples of different dimensions

Exp. No.	d_0 (cm)	h_0 (cm)	d_0/h_0 (-)	W (kg)	$\alpha(t) \times 10^2$								
					t (min)								
					0.1	0.4	0.7	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
I	0.503	1.000	0.503	2.65	96.8	92.8	89.8	87.6	82.7	78.2	76.1	74.8	73.5
II	0.800	0.999	0.801	6.70	96.5	92.1	88.8	86.5	81.5	76.9	74.8	73.7	72.9
III	0.978	0.999	0.979	10.01	97.1	92.8	90.0	87.6	82.7	77.9	75.8	74.6	73.6
IV	1.002	0.795	1.260	10.50	96.7	93.0	90.2	88.2	83.6	78.7	76.2	74.8	73.8
V	1.000	0.600	1.667	10.46	96.6	91.8	88.6	86.3	81.4	77.7	76.0	75.0	74.4

要素を入れた次の(1)式や(2)式で整理すると、瞬間弾性変形の剛性率 G_{0e} あるいはクリープコンプライアンス $J_c(t)$ の逆数の $1/3$ で定義される遅延剛性率 $G_c(t)$ が W あるいは σ_0 によらない一定のものとして与えられる。

$$\sigma_0 = -G_{0e} \left[\alpha_{0e} - \frac{1}{(\alpha_{0e})^2} \right] \tag{1}$$

$$\sigma_0 = -G_c(t) \left[\alpha(t) - \frac{1}{[\alpha(t)]^2} \right] \tag{2}$$

ここで α_{0e} は瞬間的に変形した試料の高さを h_{0e} として h_{0e}/h_0 で表わされる瞬間的な変形率で、 $\alpha(t)$ は $h(t)/h_0$ で与えられる経過時間 t における変形率である。

Fig. 3 および 4 はそれぞれ(1)式と(2)式で実測値を

Fig. 4 Plotted results of actual shear strain $[-\alpha(t) + [\alpha(t)]^{-2}]$ of Acrylite-(1) against initial stress σ_0 for different creep times t at 110°C

Fig. 5 Variation of the apparent compliance $\varepsilon_c(t)/\sigma_0$ of Acrylite-(1) with logarithmic time t for a series of temperatures

整理して得られた $G_{0e} \sim \sigma_0$ 関係および t をパラメータとした $G_c(t) \sim \sigma_0$ 関係である。Table 1 は更に試験片の寸法を種々変えて(2)式の適用性を具体的に検討した結果で、(2)式がよく満足されていることを示している。(1)式と(2)式は圧縮壁面の試料内部の応力分布に対する影響を無視しているのであるが、これらの式で実測値が整理されるということはクリープが線形性であるばかりでなく、圧縮過程の各瞬間において試料が理想弾性的に応答していることに基づく現象であると考えられる。更に異なる温度における $\varepsilon_c(t) \sim$

Symbol	θ ($^\circ\text{C}$)	C_T
●	100	1×10^{-4}
⊙	110	6.3×10^{-4}
○	120	4×10^{-2}
●	130	2×10^{-1}
●	140	1
●	150	5
●	160	2×10

Fig. 6 Master curve of the apparent creep compliance $\varepsilon_c(t)/\sigma_0$ at 140°C for Acrylite-(1)

Fig. 7 Creep compliance curve reduced to 140°C for Acrylite-(1). The dashed lines are computed from Bueche's data on the fractionated polymethyl methacrylate of different molecular weights, shown in Ref. 5

$\log t$ 曲線を Fig. 5 に示したが、それらは時間軸に移動することによって、Fig. 6 に示すよう互に重なり合い1本の合成曲線を与える。この曲線から前に述べた(2)式を用いて $J_c(t) \sim \log t$ 曲線を計算してそれを引張りクリープによる Bueche の結果と比較して Fig. 7 に示した。このように異なる温度のクリープの実測値が整理されることは Ferry の提出した“換算変数法”⁶⁾によって説明されるけれども、Oppanol B 100 のクリープ回復の際に示す吸熱に関する実験事実(室温でハンドプレスで圧縮すると約 0.4°C 上がり、除重すると約 0.2°C 下がる)から、力学模型によるクリープの解析法に対しては批判的見解が加えられなければならない。なぜなら力学的模型によると、クリープもクリープ回復もともに発熱現象で、そこに吸熱現象は全く予想することができないからである。なお Tobolsky ら⁷⁾が見出したポリイソブチレンに関する換算法の適用性

から考えると、この Oppanol B 100 を同じ応力で、より低温たとえばその二次転移点以下の温度で圧縮しても、クリープならびにクリープ回復における全発熱と吸熱の量は常温の場合と同じで、ただそれにより多くの時間がかかることの相違しか予想することができない。

参 考 文 献

- 1) T. Arai, "A Guide to the Testing of the Rheological Properties with Koka Flow Tester" (1958) Maruzen Co.
- 2) 荒井定吉, 中久喜厚, 秋元三郎, 青山 宏, 工化, **63**, 427 (1960)
- 3) 荒井定吉, 鈴木 功, 高化, **17**, 578 (1960)
- 4) L.R.G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity" (1949) Oxford University Press, London
- 5) F. Bueche, J. Appl. Phys., **26**, 738 (1955)
- 6) J.D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3746 (1950)
- 7) E. Catsiff, A.V. Tobolsky, J. Colloid Sci., **10**, 375 (1955)

Vol. 33

107. Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Solutions, R.W. Mitchell and M. Eisner, 86
108. Excluded Volume Effect of Linear Polymer Molecules, M. Kurata, W.H. Stockmayer and A. Roig, 151
109. Dielectric Behavior and Crystal Structure of Ethyl and Vinyl Stearate, M.G. Broadhurst and E.R. Fitzgerald, 210
110. Dielectric Relaxation of Isoamyl Bromide, S.H. Glarum, 639~643
111. Effects of Pressure on Dielectric Relaxation in a Chlorinated Diphenyl, T.A. Perls and L.B. Wilner, 753~759
112. Nuclear Magnetic Relaxation in a Strongly Associated Liquid (N), C.R.K. Murthy and R.D. Spence, 945
113. Dielectric Relaxation of Polar Liquids, S.H. Glarum, 1371~1375
114. Compression of Flexible Chain Molecules in Solution, R. Simha and J.L. Zakin, 1790~1793
115. Gradient Dependence of Intrinsic Viscosity of Freely Flexible Linear Macromolecules, A. Peterlin, 1799~1802

Transaction of the Faraday Society, Vol. 56

116. A Method of Evaluating Relaxation Time from Microwave Measurements at a Single Frequency, J. Sobhanadri, 340~342
117. Elasticity of Polymer Networks Cross-Linked in States of Strain, P.J. Flory, 722~743
118. Dielectric Relaxation and Dipole-Dipole Interaction, J. Sobhanadri, 965~970

(85 頁へつづく)