結晶性高分子材料の繰返しねじり応力・ひずみ曲線に 及ぼすひずみ履歴と圧力の影響[†]

北川正義* 邱建輝** 西田憲一***

Effects of Strain History and Pressure on Cyclic Torsional Stress-Strain Curves for Crystalline Polymers

by

Masayoshi KITAGAWA*, Jianhui QIU** and Kenichi NISHIDA***

In order to investigate a nonlinear constitutive equation of polymers at finite strain for polymer solids, tension, torsion and combined tension-torsion tests under constant strain rate, stress relaxation and creep have been conducted to provide experimental data required for constructing the equation. Although the stress response under strain paths with its reversal is very important to understand fatigue behavior, there has been few experiments for polymers. Hence, the effect of strain history on the constitutive equation still remains unclear. Furthermore, the constitutive equation still remains unclear. Furthermore, the pressure dependent behavior on the exact stress-strain curves has not been observed in spite of many experiments on the pressure dependence of elastic modulus and flow stress. In this paper, cyclic torsional tests under hydrostatic pressures of 1 to 2000 kgf/cm² were carried out to describe both pressure and cyclic dependent behavior for crystalline polymers of polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polyoximethylene (POM). It has been shown that (1) the shape of the stress-strain curves is not significantly affected by applied pressures, (2) cyclic softening occurs for the materials tested, but the degree of softening is dependent on materials, (3) the stress responses under partly reversed cyclic loading are different from the ones expected from fully reversed cyclic loading and (4) the stress responses for POM and PP are very sensitive to strain history, while the current stress-strain curve for PE is little affected by the previous strain paths.

Key words : Crystalline polymer, Constitutive equation, Cyclic torsion, Strain history, Pressure

1 はじめに

材料の構成式に関する研究は、基本的な力学挙動を理解する上で最も基礎的で重要な研究の一つである。近年、金属材料については、比較的大きな塑性変形を含む多くの研究成果が報告され、構成式構築に対して飛躍的な発展が見られた。この方向の研究については、例えば井上の総説^{1),2)}に述べられている。

構造材料としての役割を次第に担うようになってきた高分子材料については、微小ひずみ域における線形粘弾性論が盛んに研究されてきた。しかし、大きな変形域における応力とひずみの関係についてはほとんど調べられていない。そこで、著者らは、高分子材料、特に結晶性高分子材料の構成式が具備すべき事項のいくつかを実験的に明らかにしてきた。^{3)~5)}同時に、構成式の例として過応力構成式のなかでも Krempl によって

提案された粘弾性記述式^{6)~8)}を運用してきた。その結果、Krempl の式はひずみ反転を含まない単軸引張、ねじりや引張・ねじり組合せ負荷実験（一定ひずみ速度試験、緩和試験、クリープ試験等）の結果をよく説明することがわかった。

最近の高分子材料の構成式に関する研究には、Parks, Boyce および Lee などの研究がある。^{9),10)}

しかし、いずれの場合においても、ひずみ反転を伴ういくつかの高分子材特有の実験事実の合理的な説明を与えていないようである。それは、疲労の研究に重要なひずみ繰返しなどの正確な応力・ひずみ曲線を求めようとする試みがなされなかったためである。

高分子材料は、特徴の一つとして、初期弾性係数や塑性流動応力が強い圧力依存性を持つ。そこで、圧力依存性を構成式にうまく取り込んでいくことが必要で

† 原稿受理 平成3年3月19日 Received Mar. 19, 1991

* 正会員 金沢大学工学部機械システム工学科 〒920 金沢市小立野, Dept. of Mech. Syst. Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920

** 金沢大学工学部機械システム工学科 〒920 金沢市小立野, Dept. of Mech. Syst. Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920

*** 東レ(株)樹脂製品開発部 〒455 名古屋市港区大江町, Plastic Div., Toray, Minato-ku, Nagoya, 455

ある。従来から単調な一定ひずみ速度における引張やねじり試験によって、圧力依存性実験が多く行われてきた。¹¹⁾しかし、初期弾性係数や塑性流動応力の圧力依存性のみに注意がはらわれ、応力・ひずみ曲線そのものを検討したものはないようである。また、装置上の問題からか、高圧下における繰返し負荷試験についての報告は皆無である。このような問題は、将来的には、深海におけるロープを使用した作業などに重要と思われる。

本報では、大気圧から 2000 気圧までの静水圧力下における結晶性高分子材料のひずみ繰返し試験を行い、繰返し応力・ひずみ曲線の圧力依存性を調べるとともに、ひずみ反転を伴う場合の構成式に取り入れるべき事項を見いだすことを目的としている。

2 材料および実験方法

実験に使用した材料は、市販の結晶性高分子材料であるポリオキシメチレン (POM)、ポリエチレン (PE) およびポリプロピレン (PP) の直径 17.5 mm の押出し丸棒材である。これらより、外形 8 mm、内径 6 mm、平行部長さ 12 mm の中空円筒試験片を加工した。試験片加工前後において、70°C で 3 時間の熱処理を行った。同様な処理をした立方体形試験片の圧縮試験を行ったところ、丸棒長手方向と半径方向の応力・ひずみ曲線はほぼ同一であった。すなわち、使用材料は、ほぼ等方性と見なしてよいことがわかった。使用した材料の機械的性質を Table I に示す。

使用した試験機は、当研究室で試作したねじり試験機である。試験片つかみ部は、試験片との摩擦によって生ずる軸力が作用しないように特別な工夫がしてある。また、試験機つかみ部の回転角と試験片平行部の相対回転角の関係は大気圧下における校正実験より求めた。高圧下の実験では、この関係は幾分異なると思われるが、その差はここでは考慮していない。¹²⁾試験機の詳細については、別報に詳しく述べてあるので参照されたい。

圧力媒体は、タービン油で本実験時間の範囲では、試験片への化学的影響は認められなかった。繰返しねじり試験はすべて、室温 (25±2°C) で行った。負荷ひずみ波形は三角形波で、ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ の大きさは、

主に $|\dot{\gamma}| = 1.8 \times 10^{-3} / \text{sec}$ である。いずれの実験においても、圧力媒体によるクレイズ発生は光学顕微鏡観察において認められず、クレイズ以外の原因によって塑性変形が起きているといえる。

3 実験結果および考察

3.1 単純ねじり試験

使用した 3 種類の試料 PE, PP および POM の大気圧 (1 気圧), 500, 1000, 2000 気圧までの圧力下における応力・ひずみ曲線を Fig. 1 (a), (b), (c) にそれぞれ示す。Fig. 1 に示すような圧力条件下では、いずれの材料とも、鉄鋼材料のような鋭い降伏ピークを持たず、弾性から塑性への遷移はなめらかであり、降伏点の決定が幾分曖昧になることがわかる。この傾

Fig. 1. Stress-strain curves under different pressures (a; 1, b; 500, c; 1000, d; 500 kgf/cm²) in three kinds of polymers of (a) PE, (b) PP and (c) POM.

Table I. Mechanical properties of polymers measured at a strain rate of $1 \times 10^{-3} / \text{sec}$ at 25°C. (The tensile yield stress shows the flow stress at a strain of 0.1.)

	Specific gravity	Elastic modulus (MPa)	Yield stress (MPa)
PE	0.94	780	26
PP	0.90	980	37
POM	1.40	1050	74

Fig. 2. Variation of initial elastic modulus (dashed lines) and flow stress at a strain of 0.12 (solid lines) with pressure for PE, PP and POM.

向は、ポリカーボネイトやアクリルのような非晶性高分子材料の降伏挙動と大いに相違する。また、異なる圧力で得られた応力・ひずみ曲線は、ひずみの大きいところではほぼ等間隔となっており、静水圧が材料の加工硬化にあまり影響を与えないことがわかる。つぎに、Fig. 2 にからわかるように、初期弾性係数、塑性流動応力は圧力とともにほぼ線形的に増加している。この傾向は、従来の観察結果の傾向と一致する。

3・2 両振り試験

実験に用いた3種類の試料 PE, POM および PP の 1000 気圧下における両振り繰返し応力・ひずみ曲線の例を Fig. 3 (a), (b) に示す。大気圧下における曲線は、1000 気圧下のものと類似するのでここでは省略した。説明の都合上、履歴曲線を最初の反転点までを 0 曲線、以後サイクル数に対応させた曲線を、負向きの半サイクルを d, 正向きの半サイクルを u と呼んでおく。

図にはひずみ振幅 0.13 におけるヒステリシス曲線を示したが、これ以下のひずみ振幅で得られた履歴曲線は、ほぼ Fig. 3 と同様な傾向を持つ。1 サイクル中に画くループは、繰返し数とともに安定なループに近付き、繰返し数が充分大きくなると、曲線は、原点对称な安定なループ上を繰り返すようになる。

各反転点が原点となるように描いた半サイクルで得られる曲線 (1-d, 1-u, 2-d, 2-u 等) は、必ずしも 0 曲線と相似の形状とならない。曲線形状をもう少し詳しく調べると、1-d 曲線がその中央部付近に変曲点があるという点が、以後の曲線と際違った違いである。Fig. 3 の S 近傍で、凹から凸の曲線へと変化している。このような挙動は、POM および PP 材で顕著であり、PE 材では見られない。このような挙動は、金属材料においては、観察されていないようである。ひずみ反転後の構成式を考える場合、この微視機構を

Fig. 3. Hysteresis curves in a constant strain amplitude at a strain rate of 1.83×10^{-3} /sec under 1000 kgf/cm² for (a) PE and POM and (b) PP.

調べることは重要となろう。

Fig. 4 (a), (b) は PE, POM および PP 材の異なる圧力下における各サイクルごとの最大および最小応力値の繰返し数による変化を示す。いずれの材料とも、ひずみ反転点において、そのサイクル中の最大または最小の応力値をとる。繰返し数とともに応力振幅値が減少していくことを繰返し軟化、逆に増加するのを繰返し硬化と定義しておく。応力振幅値のその差は繰返し数とともに減少し、次第に飽和値に近く、いわゆる繰返し軟化傾向を持っている。しかし繰返し軟化程度は、材料によって異なり、POM および PP 材は PE 材に比べて強い軟化を示す。図より明かなように、上記の傾向は、静水圧の大きさに依存しない。

3・3 ひずみ振幅変化試験

両振り試験の途中で、数サイクルごとにひずみ振幅を変化させる試験は、ひずみ履歴の影響を調べる上で興味深い。ここでは、振幅増加試験、振幅減少試験および振幅増減試験を行った。PE と POM について得

Fig. 4. Peak stresses as a function of cycles in a constant strain amplitude of 0.13 at a strain rate 1.83×10^{-3} /sec of under different pressures for (a) PE ($\square$; 1, $\circ$; 500, $\triangle$; 1000 and +; 1500 kgf/cm²) and POM ($\times$; 1, $\diamond$; 500, $\triangle$; 1000 and $\times$; 1500 kgf/cm²) and (b) PP (Z; 1, Y; 500, X; 1000 kgf/cm²).

られた応力・ひずみ曲線の例を Fig. 5, 6 に示す。PP 材の傾向は、POM 材のものに似ているのでここでは述べない。

Fig. 5(a), (b) は PE, POM の 1000 気圧下において、ひずみ振幅を $0.04 \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.086 \rightarrow 0.11 \rightarrow 0.13$ と増加させたときの結果を示す。増加させたときのひずみ振幅における応力・ひずみヒステリシス曲線は、最初から同じ振幅で試験した時の曲線とほぼ一致するようである。すなわち、以前の小さなひずみ振幅は後の大きなひずみ振幅の試験における応力応答に影響を与えないようである。この傾向は、3 種の材料に共通してお

Fig. 5. Hysteresis curves at increasing strain amplitude at a strain rate of 1.83×10^{-3} /sec under 1000 kgf/cm² for (a) PE and (b) POM.

り、また圧力によらない。

Fig. 6(a), (b) は、PE, POM の $0.13 \rightarrow 0.086 \rightarrow 0.04$ とひずみ振幅を減少させたときの結果を示す。この図は 1000 気圧下における結果であるが、大気圧下においても同様な結果が得られる。Fig. 5 と比較すると、PE 材の場合には、ひずみ振幅減少後の応力・ひずみ曲線は、最初から一定振幅で行った曲線とほぼ同じとなっており、現在の応力・ひずみ応答はひずみ履歴の影響をあまり受けていないことがわかる。

一方、POM 材の場合、振幅減少させたときに得られる応力・ひずみ曲線は、最初から同じ振幅で求めた曲線より、最大および最小応力の大きさは低くなり、各サイクルごとのヒステリシスループはひずみ軸側に寝た形となっている。さらに、振幅減少後においては、繰返し数とともに、各サイクルごとの最大および最小応力の絶対値は幾分増加気味となり、わずかな繰返し硬化傾向が認められる。一定振幅試験における繰返し軟化傾向と大いに相違する。この段階の繰返しによる

Fig. 6. Hysteresis curves at descending strain amplitude at a strain rate of 1.83×10^{-3} /sec under 1000 kgf/cm² for (a) PE and (b) POM.

硬化程度がどこまで進むのかは、本実験の繰返し数範囲では明らかでない。この結果より、POM材の場合、現在の応力・ひずみ応答はひずみ履歴の影響を強く受けると結論できよう。

POM材とPE材との違いをより明らかとするために、ひずみ振幅を $0.086 \rightarrow 0.13 \rightarrow 0.086 \rightarrow 0.13$ とした増減試験を行った。PE, POMの1000気圧で得られた結果をFig. 7(a), (b)に示す。PE材の場合には、振幅の増減にもかかわらず、応力・ひずみ曲線は以前の振幅で得られたものに重なっており、ひずみ履歴の影響は鈍感な材料であることがわかる。

一方、POM材では、以前に受けた大きなひずみの影響のため、振幅減少時の曲線は、最初の曲線と大きく違って来る。しかし、再度振幅を増加させると、いままで受けた小さなひずみ振幅の影響が現れずに、曲線は元の曲線に復帰する。現在のひずみが、今まで受けたひずみの大きさの最大値より小さい場合には、応力応答は最大または最小ひずみに強く影響を受け、現

Fig. 7. Hysteresis curves at increasing and descending strain amplitude at a strain rate of 1.83×10^{-3} /sec under 1000 kgf/cm² for (a) PE and (b) POM.

在のひずみが、今まで受けたひずみの大きさの最大値以上となる場合には、あたかも処女材のように振舞うことを示すようである。

PP材の挙動は、POM材のものに似ており、ひずみ履歴の影響を強く受ける。以上より、結晶性高分子材の応力・ひずみ応答はひずみ履歴に敏感なPP型と比較的鈍感なPE型の二つに分類できそうである。構成式を考えるに当たって、特に考えておくべき重要な点であろう。

3・4 片振り試験

PEとPOMの両振り試験の結果が、片振り試験の結果にそのまま当てはまるかどうかを調べる。ひずみ範囲 $\gamma_1=0 \sim \gamma_2=0.13$ の間を繰返した (Stage I) 後、 $-\gamma_1=0 \sim -\gamma_2=-0.13$ のひずみ範囲での繰返し試験 (Stage II) を行い、最後に $-\gamma_2 (= -0.13) \sim \gamma_2 (= 0.13)$ なる完全両振り試験 (Stage III) を行った結果をFig. 8(a), (b)に示す。POM材では、第一サイクルにおいて、 $\gamma_1 \sim -\gamma_1$ の完全両振り繰返しを行って

Fig. 8. Hysteresis curves at partly reversed cyclic loading under 1000 kgf/cm² for (a) PE and (b) POM.

る。PP 材の挙動は POM 材のものに似ているので、ここでは PP 材の結果については述べてない。

まず、POM 材の結果について述べる。Stage I の片振り試験では、ひずみ 0.13 における最大応力値が、繰返し数とともに小さくなるという両振り試験の結果と同じ傾向を示すが、ひずみ 0 における最小応力値も繰返し数とともに小さくなるという両振り試験では観察されなかった傾向を示す。その結果、応力振幅値は、繰返し数によらずほぼ一定となり、繰返し軟化や硬化を示さないことになる。Stage II へ移るまでの曲線 T は、完全両振り試験で測定される曲線の外側に膨らむが、ひずみが最小ひずみ値 (-0.13) に近付くにつれて、以前受けた片振り試験の履歴が現れずに完全両振り試験の応力値に近付いていく。Stage II の曲線は、Stage I の曲線とほぼ原点对称となり、最初から Stage I を負側で実験したのと同じ挙動となる。Stage III では、材料は、以前受けたひずみ履歴にあまり関係なく、最初から両振り試験を行ったように挙動する。

Fig. 9. Effect of strain amplitude on hysteresis curves at partly reversed cyclic loading under 1 000 kgf/cm² for PP. The dashed curve shows the hysteresis one at the 1st cycle in the fully reversed cyclic loading.

PE 材の結果は、Stage I における挙動以外は、POM 材とほぼ同様な挙動を示す。Stage I では、最大応力値は繰返し数によらずほぼ一定値となっているのに対し、最小応力値は繰返し数とともに小さくなっており、応力振幅値が繰返し数とともに増加するという繰返し硬化が現れ、繰返し軟化する完全両振り試験結果と大いに異なる。

PE 材を用いて、 γ_2 を一定とし、 γ_1 の値を変えて、Stage I だけの実験を行った結果を Fig. 9 に示す。比較のため、両振り試験の第一サイクルにおける結果を、Fig. 9 中の破線で示す。ひずみ γ_1 における応力値の減少量 (= 初期応力 - 十分に繰返した後における応力) は、反転点のひずみ γ_1 値依存性を示し、 $\gamma_1 = 0$ 近傍で、最大となるような傾向を持つ。

4 む す び

有限ひずみにおける高分子材料の構成式についての研究の一環として、3 種の結晶性高分子材、ポリオキシメチレン (POM)、ポリエチレン (PE) およびポリプロピレン (PP) 材の繰返し応力・ひずみ曲線の圧力依存性、ひずみ履歴の影響に注目して実験を行い、高分子材料が複雑な現象を示すことを示した。ひずみ反転を考慮した構成式を作っていくための主な実験結果は、下記の通りである。

(1) 繰返し応力・ひずみ曲線の弾性係数および塑性流動応力値は、圧力依存性を示すが、その形状の特徴はあまり変わらない。

(2) 最初のひずみ反転後の応力・ひずみ曲線は、変曲点を持つ。

(3) 両振り試験では、応力振幅が繰返し数とともに減少する繰返しによる軟化を起こす。その軟化程度は

材料によって相違する。

(4) POM および PP 材の繰返し応力・ひずみ曲線は、ひずみ履歴の影響を強く受けるが、PE 材ではその影響はほとんど認められない。

(5) 片振り試験では、両振り試験で見られた繰返し軟化は認められず、PE 材ではむしろ繰返しにより硬化を起こす。

PP および POM 材と PE 材の挙動の相違は、材料の分子量、結晶化度、球晶径等の違いによってもたらされるかもしれない。本報では、試験材料として市販品をそのまま使用したため、上記諸量が明らかでない。今後、示差熱量計等を用いた測定によって調べていきたいと考えている。

有限ひずみにおけるひずみ反転を含む繰返し応力・ひずみ曲線の研究は、ほとんど行われておらず、その特徴すら指摘されてこなかった。したがって、上記のような現象が何故起こるのかという定性的な説明すら与えられていない。今後、これらの解明のために変形の微視機構を考えていくことが大切であろう。

参 考 文 献

- 1) 井上達雄, 材料, **32**, 594 (1983).
- 2) 井上達雄, 日本機械学会誌, **90**, 1190 (1987).
- 3) M. Kitagawa and T. Matsutani, J. Materials Sci., **23**, 4085 (1988).
- 4) M. Kitagawa, T. Mori and T. Matsutani, J. Polymer Sci. B, **27**, 85 (1989).
- 5) M. Kitagawa and H. Takagi, J. Polymer Sci. B, **28**, 1943 (1990).
- 6) M. C. Liu and E. Krempl, J. Mech. Phys. Solids, **27**, 377 (1979).
- 7) E. P. Cernocky and E. Krempl, Int. J. Solids Struct., **16**, 723 (1980).
- 8) D. Yao and E. Krempl, Int. J. Plasticity, **1**, 259 (1985).
- 9) D. M. Parks and M. C. Boyce, Constitutive Modeling for Nontraditional Materials, Ed. V. Stokes and D. Krajcinovic, The winter meeting of ASME AVD-Vol. **85**, 1 (1987).
- 10) T. A. Vest, J. Amodeo and D. Lee, 同上, 71 (1987).
- 11) 例えば, A. A. Silano, Revs. Deformation Behavior of Materials, **4**, 49 (1982).
- 12) 北川正義, 米山 猛, 邱 建輝, 西田憲一, 日本機械学会論文集, A-57, 1680 (1991).