繰返し負荷を受けるポリメチルメタクリレートの剛性変化 に及ぼす温度の影響†

山田 良穂* 黒部 利次**
安藤 禎憲*** 堀 充宏***

Effects of Temperature on the Stiffness Reduction Process of Poly (Methyl Methacrylate) Subjected to Alternating Bending

by

Yoshinori YAMADA*, Toshiji KUROBE**, Yoshinori ANDO***
and Mitsuhiro HORI***

Stiffness reduction of poly (methyl methacrylate) (PMMA) subjected to alternating bending deformation is measured as a function of the number of loading cycle, and effects of temperature on the stiffness reduction process are investigated in the present study. Reduced method is found to be applicable between temperature and the number of loading cycle. Apparent activation energy estimated from reduced method is 23 ± 5 kcal/mol, which is comparable to that of viscoelastic β -relaxation process for PMMA. The activation energy estimated from the temperature dependence of craze density, 9 ± 4 kcal/mol is lower than that estimated on the basis of the reduced method, and this fact suggests the stiffness reduction may be attributed to the characteristics of PMMA rather than craze formation. Effects of subjecting the specimens to cyclic bending on viscoelastic properties and tensile strength are also examined.

Key words : Alternating bending, Stiffness reduction, Effect of temperature, Reduced method, PMMA, Viscoelastic property, Tensile strength

1 緒 言

高分子固体やその複合材料は繰返し負荷を受けることによって剛性や強度等の力学特性の劣化を生じる。¹⁾このような劣化過程について、そのメカニズムの検討や材料の耐久性評価の観点から、弾性率、剛性、強度、さらに高分子固体に特有の粘弾性^{2,3)}やクリープ特性⁴⁾について繰返し負荷の影響が検討されている。

ポリメチルメタクリレート (PMMA) は典型的な非晶性高分子固体であり、非晶性高分子固体の劣化、疲労のモデル材料として静的、動的負荷のもとでの力学特性の検討が行われている。PMMAの破断強度に及ぼす大変形の繰返し負荷の影響⁵⁾が調べられているが、降伏応力以下の比較的小さい応力や歪を繰返し負荷する場合にも、その弾性率が低下する軟化現象が指摘されている。⁶⁾このような劣化現象は、非晶性高分子固体の場合、繰返し負荷を受ける固体内において分子鎖の延伸、配向、すべり、破断などを通じての不均質構造(密度の局部的不均一やサブマイクロクラック)の発生、さらにはクレースやクラックの発生等の組織構造上の変化に起因するものと考えられる。サブマイクロクラックの発生とこれ

に伴う弾性率の低下が報告されており、⁶⁾また、クレースの発生・成長時の粘弾性^{7,8)}や形成後その有無が粘弾性に及ぼす影響⁹⁾も調べられているが、力学特性の劣化との関係は十分には明らかにされていない。

一方、切欠きを有する SEN や CT 試験片において疲労き裂進展 (FCP : Fatigue Crack Propagation) が生じる場合、切欠き先端部においてクレースが生成し、つづいてクレース内フィブリルの破断を経てき裂が進展する。¹⁰⁾このような FCP 挙動において、破断じん性について負荷速度と温度との間で、¹¹⁾き裂進展速度について負荷周波数¹²⁾あるいは負荷応力¹³⁾と温度との間で、またクレース破断時間と温度との間¹⁴⁾でそれぞれ換算が可能であることが報告されている。このような換算は負荷速度、周波数や時間の広い範囲に渡る測定と等価な結果を容易に与えることになり、高分子材料の耐久性予測の観点からも極めて有用である。

PMMA は切欠きを有しない場合でも延伸や繰返し負荷によって上述のような不均質構造やクレースを生じる場合があり、クレース生成過程の速度論的検討¹⁵⁾もなされている。しかし、このような組織構造の生成とこれ

† 原稿受理 平成 10 年 6 月 24 日 Received June 24, 1998

* 金沢大学工学部人間・機械工学科 〒920-8867 金沢市小立野, Dept. of Human and Mech. Systems Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920-8867

** 正会員 金沢大学工学部人間・機械工学科 〒920-8867 金沢市小立野, Dept. of Human and Mech. Systems Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920-8867

*** 金沢大学大学院工学研究科修士課程 〒920-8867 金沢市小立野, Graduate Student, Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920-8867

に伴う力学特性の劣化過程に関して換算の観点から検討することはなされていない。

本研究においては、切欠きを有しない試片において繰返し負荷のもとでの劣化過程について温度の影響を調べ、温度と時間（負荷回数）との間の換算性について検討する。また、破断強度、粘弾性に及ぼす繰返し負荷の影響についても検討を行なった。

2 試料および実験方法

市販のポリメチルメタクリレート（三菱レーヨン製、アクリライト）成形板（2mm厚）より、Fig. 1に示すダンベル形状の試験片を切り出して使用した。負荷試験には試験片の一端を固定し、他端にクランク機構によって曲げ変形を負荷する試験機を自作して用いた。一定振幅の繰返しの曲げ変位を付与するために、Fig. 2に示すように試験片の一端に回転角 $\pm 17^\circ$ 、周波数5Hzの周期的回転を負荷する。したがって両振り一定振幅の曲げ変位を繰返し負荷する形式である。負荷変位波形は疑似正弦波である。試験片表面における最大応力は試験温度30℃で64MPa、60℃で58MPaであり、3点曲げ試験によって測定した曲げ強度は134MPaであったので、これに対して47%あるいは43%の負荷に相当する。

試験片の剛性の測定は、試験片固定端側の治具に結合したトルク検出軸からの出力をパソコンに取り込んで行った。剛性を負荷回数 10^5 回まで逐次所定の負荷回数において測定し、その経時変化を測定した。試験温度は試験片部分に恒温ボックスを設置して制御した。試験温度は30、40、50、60℃である。なお、同一温度条件において3本の試験片について測定を行い、それらの結果を平均した。負荷試験終了後、試験片の表面をノーマルスキー顕微鏡によって倍率200倍で写真撮影してクレーズ密度を求めた。クレーズ密度は、 0.1mm^2 の領域内に観察される全てのクレーズの個数と長さを計測し、全クレーズの長さの総和を単位面積当たりに換算したものである。測定は試片中央部とその左右の位置でおのおの3カ所、全部で9カ所について行なって平均した。また、負荷試験後の試片についてテンシロンにより、クロスヘッド移動速度50mm/minで引張試験を行い、破断強度を測定した。また、負荷試験片の平行部を切り出した矩形形状試片（有効長20mm）について、自作のねじり形式の自由減衰振動型の粘弾性測定装置を用いて、約 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温しながら貯蔵弾性率と損失正接の温度分散を測定した。

3 実験結果および考察

3.1 剛性変化過程に及ぼす温度の影響

各温度において測定した、負荷回数による試料剛性の変化過程を両対数プロットで整理してFig. 3に示す。なお、図ではダンベル状試験片の平行部の長さを有効長として計算した弾性率によって整理してある。剛性は負荷回数の増加とともに低下していくことがわかる。Fig. 4には各温度における剛性低下率を初期の弾性率 $E(0)$ と 10^5 回負荷後の弾性率 $E(10^5)$ との比で整理して示した。また、貯蔵弾性率についても同様の整理をして併せて示

してある。図から剛性低下の程度が試験温度の増加とともに大きくなるのがわかる。試験温度が高温である程、試料の弾性率は低下するので一定曲げ変位を負荷する本試験にあつては、結果として負荷応力の初期値は試験温度が高い程小さいことになる。しかし、Fig. 4に示すように試験温度が高温である程、剛性の低下率が大きいことが注目され、剛性低下過程にあって温度が陽に影響を及ぼしていることが推察できる。ここでヒステリシス損失に起因する発熱による試料温度の上昇の結果として試料剛性の低下することも考えられる。ここで負荷周波数は比較的低周波であり、また粘弾性測定によって負荷後の試験片の室温における貯蔵弾性率が、Fig. 4に示すように負荷試験前より低下していることがわかる。剛性低下が負荷試験時の発熱に基づく見かけの軟化現象であるならば、それは可逆的なものであり、負荷の前と後で弾性率は変わらないはずである。負荷試験終了後に測定し

Fig. 1. Schematic of loading of a specimen.

Fig. 2. Schematic of loading system.

Table I. Characteristics of PMMA.

Tensile modulus	1.5 GPa
Tensile strength	80 MPa
Breaking elongation	11 %
Bending strength	134 MPa
Molar volume of a monomer *)	86.5 cm ³

*) : reference (14)

Fig. 3. Stiffness of specimens as a function of loading cycle at various temperatures.

た弾性率が小さくなっていることから、負荷試験時に観測された剛性低下も発熱による見かけの軟化現象ではなく、繰返し負荷による何らかのモルフォロジ的变化を伴った本質的な軟化現象であると推測される。

3・2 変形負荷試験片のクレーズの観察

10^5 回までの負荷の終了後における試験片の表面を観察した顕微鏡写真の例を Fig. 5 に示す。試験温度 30°C ではクレーズは少ないが、試験温度が高温となるにつれ多数のクレーズが明瞭に観察されるようになり、Fig. 6 に示すようにその平均長さ、数が増加することがわかる。子細に見ると温度増加によってクレーズの平均長さが幾分増加するがその増加は小さいのに対し、クレーズの個数は大きく増加することがわかり、個々のクレーズの成長よりも新たなクレーズの発生が主に生じていることを示している。これらの観察からクレーズ密度を求めた。Fig. 7 はクレーズ密度の対数を温度の逆数に対して整理した結果を示す。ほぼ直線関係をなしており、クレーズの発生過程すなわちフィブリル形成の過程を熱活性化過程として扱えることを示唆している。図の直線の傾きより見かけの活性化エネルギーを求めると $9 \pm 4 \text{ kcal/mol}$ となる。

FCP^{11), 14)} において温度の影響を換算によって扱った報告があるが、FCP の場合には、き裂成長はクレーズ内フィブリルの破断を経て進行すると考えられることから、

このような破断過程に対して換算が可能なことを意味している。さらに、FCP 過程が熱活性化過程であり、この過程に関与する分子素過程が粘弾性の β 過程を生じる分子運動に支配されているとして、 β 過程の活性化エネルギー $H(\beta)$ とき裂進展速度の温度依存性から求めた見かけの活性化エネルギー ΔH_a とを用いて次式によって活性化体積 V^* が求められている。¹¹⁾

$$\Delta H_a = \Delta H(\beta) - \sigma V^* \quad (1)$$

今の場合には、先に述べたようにクレーズ生成の段階、つまりフィブリルの形成過程そのものが熱活性化過程として扱えるものと考えて、同様の計算によって活性化体積を求めた。その際、 β 過程の $H(\beta)$ として報告されている値は $20 \sim 30 \text{ kcal/mol}$ ¹⁶⁾ であるが、負荷試験の温度域と周波数を考慮して 20 kcal/mol ¹⁷⁾ とし、クレーズ密度の温度依存性から求めた見かけの活性化エネルギー $\Delta H_a = 9 \pm 4 \text{ kcal/mol}$ 、有効応力 σ として最大応力（試験片表面における応力） 64 MPa を用いて活性化体積を求めると、運動ユニット当たり、 $7.5 \sim 16 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ となる。活性化体積の値として Cheng ら⁹⁾ は $10 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ 、古口ら¹⁵⁾ は $7 \sim 9 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ を得ている。ここで求めた値はこれらと同程度の値である。ところで、Table I に示すように PMMA のモノマーのモル容積は $86.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ¹⁴⁾ なので、1 モノマー当たりの体積は $1.44 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ である。クレーズ生成における分子鎖のすべり過程の活性化体積は 5 ～ 10 モノマーの大きさに相当することになる。活性化体積がこの程度大きさである点について、

Fig. 4. Stiffness reduction ratio of the specimens loaded at various temperatures.

Fig. 5. Typical examples of photographs of specimens loaded at various temperatures.

Fig. 6. Mean length, number and density of crazes as a function of temperatures.

Fig. 7. Logarithm of craze density as a function of reciprocal of absolute temperature.

Cheng らは β 緩和の分子モデルの一つであるクランクシャフト運動のユニット単位の体積に近い大きさであるとしている。ところで今の場合には σ として表面における最大応力を用いたが、クレーズ形成領域においては不均質構造の生成とこれに伴う応力集中があるものと考えられ、このことを考慮すると活性化体積はより小さい値であると考えるのが妥当である。

なお、FCP 過程について求められた ΔHa の値は $5\text{kcal/mol}^{11)}$ あるいは $23\text{kcal/mol}^{12)}$ であり、両者で異なっており、ここで求めた値とも異なる。これらの相違は、FCP 過程がフィブリルの破断過程に相当すると考えられるのに対して、今の場合にはクレーズの発生過程に相当する点にあると考えらる。さらにクレーズの破断過程では、Cheng らの結果にあるように負荷の速度や周波数の影響が大きいものと考えられる。

3・3 破断特性に及ぼす繰返し負荷の影響

Fig. 8 は各温度で繰返し負荷した試験片の破断強度を

Fig. 8. Tensile strength of the specimens loaded at various temperatures.

示す。荷重—変位曲線の形状については、負荷試験片と未負荷試験片とでは違いは認められなかったが、破断強度は負荷試験片では未負荷試験片の場合の約 60% に低下している。いずれの温度においても破断強度の低下が見られ、温度の増加とともに若干低下の程度が増加する傾向が見られる。

Fig. 9 に示した引張破断後の破面を観察するといずれの場合も試験片端面の表面欠陥部に起因する破壊き裂源が認められる。さらに 60°C で負荷したクレーズ密度の大きい試験片の破断面では、試片の表面近傍において微小き裂の連結して形成された領域が写真上で白く観察される。この表面部分を拡大して観察すると、Fig. 9 (C) —①に示したように円弧状の微小き裂である。これらは延伸過程に表面部のクレーズが成長合体したものと考えられる。このようなクレーズの合体集合の結果、試験片端面の欠陥部での応力集中が増大して破断強度は低下したものと考えられる。また、破断き裂の進展過程において、複数のき裂源の活動による放射線状斑紋 (Fig. 9 (C) —②) が破面上に認められるが、その数は繰返し負荷を与えた場合と未負荷の場合とで顕著な違いは認められないようであり、固体内部でのクレーズ等の欠陥の生成は少ないことが推測される。曲げ変形を負荷しているので、応力の大きい表面部において主にクレーズが形成されたことを示している。

3・4 粘弾性に及ぼす繰返し負荷の影響

粘弾性測定結果を Fig. 10 に示す。主分散に対応して 90°C 以上で貯蔵弾性率が急激に減少し、これに対応して損失正接が急激に増加している。室温付近から 90°C 間に β 分散が観測されている。繰返し負荷の影響を見ると、負荷試験片の貯蔵弾性率が負荷前より減少しており、剛性

Fig. 9. Fracture surface of the tensile test specimens loaded at various temperatures.

低下が生じたことに対応している。また先の Fig. 4 に示したように負荷試験の温度が高温になるとともに貯蔵弾性率の低下の程度が大きくなることがわかる。また、損失正接にあっては、変形負荷によって損失ピークの減少する傾向が見られる。ところで、塑性域を含む比較的大きな変形の繰返し負荷の下で、クレーズの形成・成長時のヒステリシス損失は増大することが報告されている^{7,8)}しかし、これらはマクロなあるいは局所的な塑性変形（クレーズ形成）に伴う損失の増大であり、クレーズ形成の後に微小変形下で測定している。ここでの線形粘弾性とは区別して考えなければならない。クレーズの発生後の線形粘弾性を検討した報告⁹⁾もあるが、室温以上の温度域については明らかになっていない。損失の変化はほとんど認められないとの報告³⁾があるが、明確なクレーズが発生していない場合のようである。また、Fig. 10 の結果を見ると、クレーズの存在は損失を低下させることも考えられるが、後に述べるようにクレーズ生成過程と剛性低下過程とは完全に対応するものであるとは考えにくいことから、損失における変化も剛性低下を生じるのと同じ原因によるものと推測される。ところで、繊維強化複合材の疲労試験においては破断直前において損失の増大が観測される場合があり¹⁵⁾母材と繊維との界面がはく離して生じたクラック部における、母材と繊維との摩擦のために損失が増大することも考えられる。しかし、今の場合には損失正接の増大が認められないことから、クレーズ内のフィブリルが破断してのクラック化はあまり生じていないものと考えられる。損失正接についてその分散幅を見てみると、変形負荷材では若干広くなる傾向が認められる。このことは不均質性の増加とともに緩和時間の分布が広くなることに相当すると推測されるが、この点に関しては静的粘弾性の測定等により、さらに検討する必要があると考える。

Fig. 10. Storage modulus and loss tangent of specimens loaded at various temperatures.

3・5 剛性の低下過程についての換算性の検討

剛性低下過程に対して、いわゆる温度と時間（負荷回数）との間の換算性について検討するために、30℃の測定曲線を基準として他の温度における測定曲線を負荷回数軸方向に適宜シフトして合成曲線を作製した。その際に、剛性の初期値の温度依存性を考慮することが必要である。Fig. 11 は負荷試験における初期剛性 $E(T, 0)$ と温度との関係を示しており、温度の増加とともに初期剛性が減少している。Fig. 11 には未負荷材について測定した貯蔵弾性率 $G'(T, 0)$ の温度変化も併せて示してある。両者が対応したものであることがわかる。このような初期負荷の大きさの違いの補正のために、Fig. 3 の両対数プロットにおいて各温度の剛性低下曲線の初期部分が30℃のそれと重なるまで縦にシフトした。このことは剛性の低下率が初期負荷の大きさに比例することを仮定していることになる。つづいて基準温度 T_s を30℃として横方向のシフトを行って通常の換算を行った。以上の操作によって得られた合成曲線を Fig. 12 に示す。また、合成曲線作成の際の横シフト量 $a(T, T_s)$ のアレニウスプロットを Fig. 13 に示してあるが、横シフト量と温度の逆数との間にはよい直線関係が成立することがわかる。このことから次式を適用することによって、見かけの活性化エネルギー ΔH_a を求めることができる。

$$\log a(T, T_s) = \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \quad (2)$$

式 (2) を適用して Fig. 13 より求める見かけの活性化エネルギーは $23 \pm 5 \text{ kcal/mol}$ である。これは粘弾性の β 過程の活性化エネルギーの値と同程度の値であることが注

Fig. 11. Modulus of unloaded specimens as a function of temperature.

Fig. 12. Master curve at a standard temperature of 30℃.

Fig. 13. Logarithm of shift as a function of reciprocal of absolute temperature.

目される。ここで、換算における合成曲線作成の際の重合わせに、ある程度の任意性があるので活性化エネルギーの値はその影響を受ける。しかし、そのことを考慮しても換算により求まる活性化エネルギーの値は先にクレーズ密度の温度依存性から求まった値に比して2倍程度大きい。クレーズの生成過程と剛性の低下過程とが共に粘弾性の β 緩和を生じる分子論的素過程が関与した熱活性化過程であるとする、両過程の活性化エネルギーの違いはクレーズ形成過程の活性化体積、あるいは有効応力（応力集中の程度）の違いによるものと考えられる。つまり、クレーズは、局部的不均質の生成とある程度の応力集中部が形成された後に、生成されるものと考えられ、このため活性化体積や有効応力は大きいものと推測される。また剛性の低下過程はクレーズ形成の直接の結果と考えるよりも、 β 緩和に支配されたPMMA自身の特性に帰されるべきものであり、対応するモルフォロジー変化としてはクレーズ発生の前段階の不均質構造の形成とその累積に相当するものと推測される。

4 結 言

切欠きを有しないPMMA固体に繰返し曲げ変形を負荷したときの剛性の劣化過程について検討した。PMMA固体の剛性は繰返し負荷回数とともに低下する。この低下過程について温度の影響を検討した結果、温度と負荷回数との間に換算性のあることが知られた。剛性劣化過程についての活性化エネルギーは $23 \pm 5 \text{ kcal/mol}$ であり、粘弾性の β 緩和のそれと同程度の値であった。また、繰返し負荷のもとで生成するクレーズの密度と温度との間にアレニウスの関係が成立し、クレーズ生成過程も熱活性化過程であることが知られた。この過

程の活性化エネルギーは $9 \pm 4 \text{ kcal/mol}$ であり、剛性劣化過程のそれより小さい値であった。この値と β 過程の活性化エネルギーの値とを用いて求めた活性化体積は5～10モノマー程度の大きさとなるが、クレーズ生成域での応力集中を考慮すると活性化体積はさらに小さいものと考えられる。

剛性の低下過程はクレーズの生成過程を伴っているが、両過程の活性化エネルギーが異なること、つまり温度依存性が異なることから、剛性の劣化はPMMA自身の特性に帰されるべきものであり、その劣化過程は β 緩和に支配された軟化現象と考えられる。

参 考 文 献

- 1) R. W. Hertzberg and J. A. Manson, "Fatigue of Engineering Plastics", p.54 (1980) Academic Press.
- 2) M. Kodama, J. Appl. Polym. Sci., **20**, 2853 (1976).
- 3) 村上良一, 新 憲明, 楠本 直, 吉里義明, 高分子論文集, **33**, 107 (1976).
- 4) 金川 靖, 藤井敏彦, 佐藤晃浩, 材料, **45**, 502 (1996).
- 5) 吉岡真弥, 二宮隆志, 南斎征夫, 材料, **45**, 1273 (1996).
- 6) S. Shichijo, K. Matushige and T. Takemura, Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L-218 (1984).
- 7) R. W. Hertzberg and J. A. Manson, "Fatigue of Engineering Plastics", p.196 (1980) Academic Press.
- 8) J. A. Sauer and C. C. Chen, Adv. Polym. Sci., p.202 (1983).
- 9) V. Bouda, J. P. S. Phys. Ed., **14**, 2313 (1976).
- 10) 成澤郁夫, 高分子, **42**, 384 (1993).
- 11) W. M. Cheng, G. A. Miller, J. A. Manson, R. W. Hertzberg and L. H. Sperling, J. Mater. Sci., **25**, 1917 (1990).
- 12) H. K. Kim and X. M. Wang, J. Mater. Sci., **29**, 3209 (1994).
- 13) M. Parvin and J. G. Williams, J. Mater. Sci., **10**, 1883 (1975).
- 14) P. Trassaert and R. Schirrer, J. Mater. Sci., **18**, 3004 (1983).
- 15) 古口日出男, 堀 幸夫, 日本機械学会論文集, A-51, 1695 (1985).
- 16) N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids" (1967) John Wiley.
- 17) 和田八三久, "高分子の固体物性", p.387 (1971) 培風館.
- 18) 金丸 競, "材料強度論", p.165 (1977) 共立出版.
- 19) B. Von Bernstoff and G. W. Ehrenstein, J. Mater. Sci., **25**, 4087 (1990).