有限ひずみ域での引張・ねじり組合せ負荷におけるポリエチレン およびポリプロピレン材の応力-ひずみ曲線*

北川 正義^{*1}, 邱 建輝^{*1}, 水谷 数信^{*1}

Stress-Strain Curves for Polyethylene and Polypropylene at finite strains under Combined Tension and Torsion

Masayoshi KITAGAWA, Jianhui QIU and Kazunobu MIZUTANI

In order to investigate a constitutive equation at finite strains for crystalline polymers of polyethylene (PE) and polypropylene (PP), stress responses were investigated under various strain paths such as proportional, cruciform, circular paths and cyclic ones under combined tension-torsion. It was shown that (1) for creep tests at relatively low stress, creep strain increases with an increase in time, and the ratio of torsional to axial strain is nearly equal to the ratio of torsional to axial stress, (2) the degree of a cross hardening or softening caused due to a change in the principal deformation direction is much less than that in steel and (3) the strain history greatly influences to the stress-strain behavior of PP, but not PE.

Key Words: Constitutive Equation, Combined Tension and Torsion, Crystalline Polymer, Polyethylene, Polypropylene

1. はじめに

高分子材料の構成式を構築するため、ポリエチレン(PE)およびポリプロピレン(PP)のねじり、引張りまたは圧縮およびそれらの組合せ試験より測定した応力-ひずみ関係から、構成式が含むべき粘弾塑性の性質を示し、結晶性高分子材料の応力-ひずみ曲線は、金属材料のものとはかなり異なった特徴を持つことを指摘してきた^{(1)~(6)}。例えば、(1)圧縮試験による体積変化を測定し、負の静水圧応力成分であるにもかかわらず、塑性変形領域では、体積は増加傾向となるというダイラタンシー的な性質を示す、(2)時間(ひずみ速度)、温度、圧力の影響を強く受ける、(3)弾性-非弾性の遷移は滑らかであり、降伏の定義、特にひずみ反転後における定義があいまいとなる、(4)負荷反転直後の接線係数(弾性係数)は、強いひずみ速度依存性を示す、(5)反転後の緩和試験(クリープ試験)の応力速度(ひずみ速度)の方向は、必ずしも一定ではない、(6)除荷後、長時間(例えば1日以上)経過した後に残留するひずみは、与えたひずみの半分以下となる場合があり、弾性ひずみと非弾性ひずみの区別が困難で

ある、(7)第一反転後の繰返し応力-ひずみ曲線形状は、それ以後の形状と相違する、(8)両振り一定ひずみ振幅の場合には、一般に繰返し軟化を示すが、片振りの場合には、加工硬化傾向を示す、(9)PPとPE材とは、ひずみ履歴の影響に違いがみられるなどである。

ひずみが単調に増加する(ひずみ反転を伴わないひずみ経路の場合)には、Krempfによって提案された粘弾塑性過応力構成式^{(7)~(9)}が適用できる⁽³⁾⁽⁴⁾。しかし、金属材料、主に鉄鋼材料に対して提案されてきた構成式⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾は、ひずみの反転を伴う場合の複雑な応力・ひずみ応答〔上記(4)~(7)〕に対する説明を与えないようである。

高分子材料の有限ひずみ域における構成式も、3要素粘弾性モデルの修正⁽¹²⁾⁽¹³⁾、金属材料に用いた構成式の変形⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾を基に、いくつか提案されている。しかし、それらは、高分子材料特有の微視的変形機構モデルを考慮していないので、上記のような複雑な挙動を説明するほど有力なものとなっていない。より有力な構成式を模索していくためには、多くの実験データの蓄積が必要である。

本報は、結晶性高分子材料の構成式構築のため、PEおよびPPを用いて、引張・ねじり組合せ条件下にお

* 原稿受付 平成3年7月5日。

^{*1} 正員、金沢大学工学部 (〒920 金沢市小立野 2-40-20)。

ける実験を行い、特にひずみの反転を伴うひずみ経路に対する応力応答のデータを提供し、鉄鋼材料との相違点や構成式を含むべき事項について、考察することを目的としている。

2. 材料および実験方法

使用した材料は、市販の高密度ポリエチレン (PE) およびポリプロピレン (PP) 押出し丸棒材である。粘度法による測定では、分子量および比重は、それぞれ約 12 万, 0.94 および約 10 万, 0.90 である。これより、外径 16 mm, 内径 12 mm, 平行部長さ 21 mm の中空円筒試験片を機械加工した。機械加工の前後には、70°C にて 2 時間保持する熱処理を行った。軸方向および直径方向から切り出した角柱試験片の圧縮応力-ひずみ曲線には、ほとんど違いが認められず、使用した材料の異方性は小さいとみなせた⁽²⁾。

実験には、マイクロコンピュータ制御によって、任意のひずみ波形を作り出すことが可能な試作引張・ねじり組合せ負荷試験機を用いた。引張ひずみ ϵ 、ねじり工学ひずみ γ 、引張応力 σ 、せん断応力 τ は、薄肉円筒および体積一定を仮定して、

$$\epsilon = \ln(1 + \epsilon_n), \quad \gamma = (r_0/l_0)\theta(1 + \epsilon_n)^{-3/2}$$

$$\sigma = (F/A_0)(1 + \epsilon_n)$$

$$\tau = (T/r_0 A_0)(1 + \epsilon_n)^{3/2}$$

によって計算した。ただし、 ϵ_n は公称ひずみ、 F は荷重、 T はトルク、 A_0 は初期断面積、 r_0 は初期平均半径、 l_0 は初期平行部長さである。等価応力 σ_{eq} 、等価ひずみ ϵ_{eq} および等価ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{eq}$ として

$$\sigma_{eq} = (\sigma^2 + 3\tau^2)^{1/2}$$

$$\epsilon_{eq} = (\epsilon^2 + \gamma^2/3)^{1/2}$$

$$\dot{\epsilon}_{eq} = (\dot{\epsilon}^2 + \dot{\gamma}^2/3)^{1/2}$$

を採用した。 $\dot{\epsilon}$ および $\dot{\gamma}$ は、引張りおよびねじりひずみ速度である。

約 10% を越えるひずみに達すると、試験片は、ねじれまたは圧縮によって座屈する。また PP では、引張ひずみ振幅を約 10% 以上で多数回の繰返しを行うと、試験片にはかなりのクレイズが発生する。そこで、本実験の繰返し試験の場合には、 $\pm 10\%$ のひずみを越えない範囲で実験を行った。

実験は、すべて 25°C にて行った。図の一部には、ひずみ経路の理解を助けるために、その簡単な説明図を挿入した。

3. 結果および考察

3.1 一定ひずみ速度試験 図 1 に一定の等価ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{eq} = 1.5 \times 10^{-3}/s = a$ で行った引張・ねじり組合せ負荷試験の結果を等価応力 (σ_{eq})-等価ひずみ (ϵ_{eq}) 関係で示す。組合せ試験は、 $\dot{\epsilon} = \dot{\gamma}/\sqrt{3} = a/\sqrt{2}$ で行った。両材料とも、弾性から塑性への遷移は滑らかで、降伏ピークを示さない。降伏点の定義がいまいとなっている。さらに、PE 材の場合、ほぼ同一の $\sigma_{eq}-\epsilon_{eq}$ 曲線を形成するのにに対し、PP 材では、圧縮曲線のほうが、ねじり、引張りの結果よりいくぶん高めの曲線となっていることが示される。これは、PP 材のほうが、PE 材に比べて流動応力の静水圧依存性がかなり大きいためである⁽⁶⁾。

3.2 クリープ試験 引張り、ねじりおよびそれらの組合せ負荷におけるクリープ試験を行った。クリープ応力として一定の等価応力値 σ_{eq} (PE では、14.5 MPa, PP では、24.5 MPa) を採用している。一定応力値に達するまでは、 $\dot{\epsilon}_{eq} = 1.5 \times 10^{-3}/s = a$ なる等ひず

(a) PE

(b) PP

図 1 一定ひずみ速度試験における応力-ひずみ曲線

み速度 (引張りでは $\dot{\epsilon}=a$, ねじりでは $\dot{\gamma}=\sqrt{3}a$, 組合せ試験では $\dot{\epsilon}=\dot{\gamma}/\sqrt{3}=a\sqrt{2}$) 負荷を行っている。その結果, 組合せ負荷クリープでは, 引張りおよびせん断応力は, ほぼ $\sigma=\sqrt{3}\tau=\sigma_{eq}/\sqrt{2}$ なる関係となる。図 2 に ϵ_{eq} と経過時間の関係を示す。負荷開始時を時間原点に取っている。比較的低い応力のもとでは, 両材とも負荷の種類によらず, ほぼ同一の ϵ_{eq} -時間関係を示している。図 3 には, 図 2 に示した結果を等価ひずみ平面上に示した。△印は一定ひずみ速度試験中のデータ, □印は一定応力負荷後 (クリープ中) のデータを示す。組合せ試験では, 応力平面における関係 $\sigma/\sqrt{3}\tau=1$ に対応した $\epsilon/(\gamma/\sqrt{3})=1$ なる関係をほぼ満たしている。

このほか, 単軸試験におけるひずみ反転後の接線係数のひずみ速度依存性, 応力-ひずみ曲線の形状, 緩和試験, 徐荷後の残留ひずみ変化 (荷重 0 におけるクリープ) 等については別に述べてある⁽¹⁾。

3.3 両振りおよび片振り繰返し PP 材の両振りおよび片振り繰返しねじり試験結果を図 4 に示す。片振り試験は, 正ひずみ側での繰返し後, 負側でも行った。負側の曲線は, 正側の曲線とほぼ原点对称となっている。ひずみ波形は三角波である。両振り試験では, 最大および最小ひずみの両反転点における応力の大きさは, 繰返し数 (N) とともに減少するので, 応力振幅値も N とともに減少するといういわゆる繰返し軟化が顕著に認められる。一方, 片振り試験では大きなひずみ (γ_{max}) 側での反転点応力 (σ_{max}) は N とともに減少すると同時に, ひずみ値の小さなほう (γ_{min}) の反転点における応力 (σ_{min}) も N とともに減少するので, 結果的に応力振幅値は N にあまり依存しなくなる。 σ_{min} が N とともに減少する程度は, 反転点のひずみ γ_{min} に依存する。 $\gamma_{min}=0$ 近くにおいて, σ_{min} の低下は最も大きくなる。 $\gamma_{min}=-\gamma_{max}$ では, 両振り振幅の結果に一致することとなる。

両振り振幅の第一反転後の曲線 S の形状が, 点 P

(a) PE

(b) PP

図 2 引張・ねじり組合せ負荷におけるクリープ曲線

(a) PE

(b) PP

図 3 図 2 に示すクリープ曲線のひずみ平面表示

近傍で凹から凸へと変化しており、以後の曲線形状と大きく異なっていることも明らかである〔1章の(6)〕。

PE材も、両振り試験では、加工軟化や硬化をほとんど示さないことを除けば、PP材と同様な挙動を示す⁽⁶⁾。

繰返し試験に対するこのような複雑な挙動は、鋼材に対して観察されていないようである。変形の物理機構を考察する上で、極めて重要な現象であろう。

このほかひずみ履歴の影響を調べるため、両振り試験中において、ひずみ振幅を次第に増加させていく増加試験、ひずみ振幅を減少させていく減少試験およびひずみ振幅を増加→減少→増加させるひずみ振幅増減試験を行った。PE材では、あまりひずみ履歴の影響を受けないが、PP材の応力応答は、過去の最大または最小ひずみの影響を強く受けることがわかった。詳細は別報を参照されたい⁽⁶⁾。

以上より、PE材の応力-ひずみ挙動は、過去のひず

み履歴の影響をあまり受けないが、PP材は強いひずみ履歴依存性をもつことがわかる。

3・4 十字経路負荷 図5にPEおよびPP材の十字形ひずみ経路に対する σ - 3τ 座標上における応力応答曲線を示す。十字経路試験は、変形方向を試験途中で急激に変化させるので、前の負荷履歴の影響を考える上で興味深い試験である。図の軌跡は、ヨットの帆を原点对称に合わせたような角張った形となり、ステンレス鋼に対するものと大いに相違している⁽¹⁰⁾。これは、ひずみ反転後の応力-ひずみ曲線が金属材料のものとは異なることに起因する。PE材の場合、応力の応答曲線は、十字経路の繰返しにもかかわらず、ほぼ同一の軌跡をとっている。原点对称性は、このような複雑な負荷経路に対しても、Mises形の等価応力が整理手段として、有効であることを示す。PP材についても、同様な形状の軌跡となっているが、帆の形が、PE材に比べて、いくぶん細く長くなっている。また、圧縮側の応力値が静水圧応力成分の影響で、いくぶん高く

図4 PP材の両振りおよび片振り繰返し試験における応力-ひずみ曲線

図5 十字形ひずみ経路に対する応力応答曲線

なっている。さらに、わずかな繰返し軟化が認められる。

3.5 円形経路負荷 円形経路繰返し試験は、1 サイクル中において、変形の主軸方向が連続的に変化する。変形のしにくさに起因する交差効果等の物理的側面を検討する上で有効な手段である。

円形経路は、

$$\varepsilon = a \sin(\omega t)$$

$$\gamma = \sqrt{3} a \cos(\omega t)$$

なるサイン波形 (a は振幅, ω は角速度) を与えることによって、簡単に作り出すことができる。本実験では、 $a = 0.05$, $\omega = 2.1 \times 10^{-2}$ rad./s, $\varepsilon_{eq} = 1.5 \times 10^{-3}$ /s で、他の実験とほぼ等しいひずみ速度としてある。円形経路に至るまでは、一定ひずみ速度にて負荷した。それ

ぞれのひずみが最大および最小となる点において、それぞれのひずみ速度は零となるので、応力は、それらの点近傍で若干緩和することになる。したがって、粘弾性的な損失効果およびこの応力緩和のため、応力のピークとひずみのピークの間には時間的なずれが生ずることになるということを入念に入れておくことが必要である。図6に応力応答結果を示す。引張試験から始めた結果を示したが、円経路をねじりから始めようと、引張・ねじり組合せ状態から始めようと同一ような結果が得られる。

PE材では、応力応答もほぼ円形となり、その軌跡は、繰返しによらず、同じ円を繰返し描いているようにみえる。すなわち、試験中、変形の主軸が連続的に変わるという影響をあまり受けていないことを示す。軸

(a) PE

(b) PP

図6 円形ひずみ経路に対する応力応答曲線

(a) PE

(b) PP

図7 極値応力の繰返し数依存性

方向およびねじり方向ごとに描いた σ - ϵ および $\sqrt{3}\tau$ - $\gamma/\sqrt{3}$ 曲線は、ほぼ同じ軌跡となる。

一方、PP材では、静水圧応力成分の影響のため、圧縮側の円が大きく膨らんでいること、また繰返しとともに円半径が減少し、次第に一定値に近付いていくことがわかる。 σ - ϵ 曲線と $\sqrt{3}\tau$ - $\gamma/\sqrt{3}$ 曲線は、静水圧応力成分の影響を受けていくぶん異なってくる。

繰返し軟化の程度を調べるため、引張り、圧縮およびねじりにおける最大または最小応力値の繰返し数による変化を図7に示す。比較のため、同じひずみ振幅で行ったサイン波の繰返し引張-圧縮、ねじりの結果をも示した。円経路の場合には、1/4サイクルごとに、軸方向およびねじりの極値応力が現れることとなる。PE材では、試験種類に依らずほぼ同様な傾向となっており、繰返し軟化がほとんど認められない。PP材では、PE材より繰返し軟化傾向はいくぶん強い。静水圧応力成分の影響で、圧縮側の応力値が引張側より大きくなっている。さらに、繰返し初期段階において、円形経路に対する繰返し軟化の程度のほうが、単軸負荷経路に対するものよりいくぶん強くなっているように見える。しかし、その程度は、金属材料で測定されるものに比べて極めて小さい。すなわち、変形主軸の変化によってもたらされる交差硬化は、結晶性高分子材料では、ほとんど認められないといえよう。

4. 結 び

有限ひずみ域における高分子材料の応力-ひずみ曲線を正確に調べようという試みは、いままでほとんどなされてこなかった。特に組合せ負荷を受けた応力-ひずみ曲線については調べられていない。

本報では、結晶性高分子材PEおよびPP材の応力-ひずみ挙動を、いろいろなひずみ経路に対して調べ

た。その結果PE材では、応力-ひずみ曲線はひずみ履歴の影響をあまり受けないが、対称的に、PP材では、強い影響を受けることを示した。結晶性材であっても、なぜこのような少なくともPE形とPP形の2種の挙動を示すのかを理解することが構成式構築にとって重要となろう。

高分子材料では、金属材料の転位論に相当する有力な変形機構模型は提案されていない。したがって、構成式の構築には、微視的なモデルに基づいた考察が非常に困難な状態にある。変形機構のモデル化を行うのに、この一連の実験が役立てば幸いと考えている。

文 献

- (1) Kitagawa, M. and Matsutani, T., *J. Mater. Sci.*, **23** (1988), 4085.
- (2) Kitagawa, M., Mori, T. and Matsutani, T., *J. Polymer Sci.*, B-27 (1989), 85.
- (3) Kitagawa, M. and Takagi, H., *J. Polymer Sci.*, B-28 (1990), 1943.
- (4) Kitagawa, M. and Takagi, H., *J. Mater. Sci.*, B-25 (1990), 2869.
- (5) Kitagawa, M. and Yoneyama, T., *J. Polymer Sci.*, C-26 (1988), 207.
- (6) 北川・ほか3名, 機論, **57**-539, A(1991), 1680.
- (7) Liu, M. C. and Krempl, E., *J. Mech. Phys. Solids*, **27** (1979), 377.
- (8) Cernocky, E. P. and Krempl, E., *Int. J. Solids Struct.*, **16** (1980), 723.
- (9) Yao, D. and Krempl, E., *Int. J. Plasticity*, **1** (1985), 259.
- (10) 井上, 材料, **62**-357(1983), 594.
- (11) 井上, 機誌, **90**-826(1987), 1190.
- (12) Lee, D. and Lunken, P. C., *Polymer Eng. & Sci.*, **26** (1986), 240.
- (13) Vest, T. A., Amoedo, J. and Lee, D. (Stokes, V. and Krajcinovic, D.編), *Constitutive Modeling for Nontraditional Materials, The winter meeting of ASME, AVD-85* (1987), 71.
- (14) Parks, D. M. and Boyce, M. C., 文献(13)の1ページ.
- (15) Boyce, M. C., *PHD Thesis, MIT, Cambridge, MA*, (1986).