繰返し予負荷後のポリプロピレンの粘弾塑性挙動*

有山 堯^{*1}, 佐久間 通之^{*2}, 金子 堅 司^{*1}Viscoelastic-Plastic Deformation Characteristics
of Polypropylene after Cyclic Preloadings

Takashi ARIYAMA, Michiyuki SAKUMA and Kenji KANEKO

Stress-relaxation behavior is studied in polypropylene samples subjected to different cyclic preloadings and to simple tension. The relaxation tests are performed under different sets of strain amplitude, number of cycles, and strain rate using a closed-loop, electrohydraulic, servocontrolled testing machine. The calculated stress-relaxation curves are determined from the constitutive equation based on an overstress theory, in which an equilibrium stress and a viscosity function are treated. The calculated results agree well with the experimental ones. It is concluded that the overstress theory explains the nonlinear viscoelastic-plastic behavior of polypropylene.

Key Words: Viscoelastic-Plastic Behavior, Polypropylene, Stress Relaxation, Constitutive Equation, Cyclic Preloadings, Overstress Theory

1. 諸 言

一般に延性の大きいポリプロピレン等, 高分子材料は, 弾性域内においても高分子鎖の変形挙動は引張りと圧縮とは同一でないと考えられており, 準弾性変形を含む繰返し負荷によっては, 繰返し軟化するなど, その分子構造は複雑な影響を受けると考えられる. 高分子材料を機械部品や構造物の材料として用いる可能性を探るためには, 繰返し負荷を考慮した粘弾塑性変形特性を精度よく調べる事が重要である.

ポリプロピレンの粘弾塑性変形特性の研究は, ねじれの実験, 及びその理論的考察の報告⁽¹⁾があるが, 引張り, 及び圧縮に関する結果の検討はまだあまりなされていないようである.

本研究では, 熱可塑性樹脂の一種であるポリプロピレンの粘弾塑性特性を, 繰返し変形を含む種々の予変形履歴の影響を考慮して, 実験的に調べると共に, 変形特性を正確に予測することが出来る粘弾塑性構成方程式を構築することを目的としている. この研究の

理論的検討においては, Kremp⁽²⁾が金属に適用した過応力理論(Overstress Theory)に基づいて解析し, 実験結果との比較を試みた.

2. 実 験

2・1 試験機 本実験では, コンピュータで制御された, 縦型の閉ループ電気油圧サーボ制御の二軸組合せ負荷試験機を用いた⁽³⁾. 試験片に生じるひずみの検出には, ひずみゲージを応用した, クリップタイプの変位計(図1)を制作して用いた.

2・2 試験片 今回の実験では, 高分子材料として熱可塑性樹脂の一種であるポリプロピレン(宇部興産, J105)を選び, 直径30mmの丸棒材から旋盤加工により仕上げた試験片を用いた(図2). 原材の結晶構造は α 単斜晶形で, 密度は 0.907 g/cm^3 , この密度より求めた結晶化度は56%である. メルトフローインデックスは 5 g/10min で, これより求めた数平均分子量は280,000である⁽⁴⁾.

2・3 負荷様式 単軸引張り圧縮により, 表1に示した単純引張負荷, あるいは繰返し予負荷を行ったのち, 1200秒の応力緩和試験を行った.

* 平成4年4月1日 第69期通常総会講演会において講演, 原稿受付 平成4年4月20日.

*¹ 正員, 東京理科大学工学部 (〒162 東京都新宿区神楽坂1-3).

*² 正員, 三菱化成(株) (〒227 横浜市緑区鴨志町1000).

3. 実験結果および考察

3・1 単純引張り 図3の実線はひずみ速度がそれぞれ, 5×10^{-5} 1/s, 5×10^{-4} 1/s, 1×10^{-3} 1/s, 1×10^{-2} 1/s における単純引張り試験を行ったときの応力-ひずみ曲線である。ひずみが0.5 %以下における曲線の傾きはすべてのひずみ速度においてほぼ一致しており, 弾性特性については, 粘性効果は無視出来ると考えられる。図4に各々のひずみレベルにおける加工硬化係数 E_p のひずみ速度依存性を示した。今回行った実験範囲内 (ひずみ $\epsilon = 0 \sim 7\%$) において E_p の値は一定にならず, 同じひずみの値に対しての E_p の値は, ひずみ速度が大きいほど大きくなっていることが分かる。さらにひずみの増加とともに, E_p の値は減少し一定値になることが分かる。すなわち, ひずみが5 %の場合, E_p の値は約230 MPaで, ひずみ速度に依存しない。この挙動は金属 (SUS 304 ステンレス鋼, 2 1/4 Cr-1 Mo 鋼) のそれとは著しく異なり, これらの金属の加工硬化係数 E_p は塑性領域においてはほぼ一定の値を示し, さらに, ひずみ速度に依存しないことが確認されている⁽⁵⁾。

図1 変位計

図2 試験片の形状

表1 負荷様式

Samples	N	$\dot{\epsilon}$ (1/s)	ϵ or $\Delta\epsilon/2$ (%)
A	0	1×10^{-3}	$\epsilon = 1$
B	0	1×10^{-3}	$\epsilon = 3$
C	0	1×10^{-3}	$\epsilon = 5$
D	0	1×10^{-2}	$\epsilon = 1$
E	0	1×10^{-2}	$\epsilon = 3$
F	0	1×10^{-2}	$\epsilon = 5$
G	50	5×10^{-4}	$\Delta\epsilon/2 = \pm 1$
H	50	5×10^{-4}	$\Delta\epsilon/2 = \pm 3$
I	50	5×10^{-4}	$\Delta\epsilon/2 = \pm 5$
J	50	1×10^{-3}	$\Delta\epsilon/2 = \pm 1$
K	50	1×10^{-3}	$\Delta\epsilon/2 = \pm 3$
L	50	1×10^{-3}	$\Delta\epsilon/2 = \pm 5$
M	50	1×10^{-2}	$\Delta\epsilon/2 = \pm 1$
N	50	1×10^{-2}	$\Delta\epsilon/2 = \pm 3$
O	50	1×10^{-2}	$\Delta\epsilon/2 = \pm 5$

図3 単純引張りにおける応力-ひずみ曲線

図4 加工硬化係数 E_p とひずみ速度の関係

一方, Lie ら⁽⁶⁾ はポリエチレン, ポリエチレンテレフタレート, ポリプロピレンの高分子について, それらの応力-ひずみ曲線の延伸速度の影響について調べた. 彼等は延伸速度がある基準値より大きくなるとヤング率, 及び降伏応力は延伸速度の増加とともに急速に減少し, さらに降伏機構における変化は, クレージングやボイドの形成によって, ヤング率や降伏応力の減少に起因すると報告している. この結果は本研究の結果と異なり, ひずみ領域の違いによるものと考えられる.

3・2 繰返し予負荷後の応力-ひずみ曲線

図5にひずみ振幅が $\pm 3\%$, ひずみ速度が $1 \times 10^{-3} \text{ 1/s}$, 繰返し数 N が10までの応力-ひずみヒステリシス曲線を示した. 初期の引張り側の曲線($N=1$)は, それ以降の曲線($N>1$)と異なり, 繰返し予負荷の影響を強く受けている. またこの図からSUS304などの金属⁽⁵⁾と異なり, 繰返し軟化していることが認められる. 繰返し数が $N=30\sim 50$ においては図のようなプロペラ型の曲線は観測されず, 安定したループを描いている. この曲線の形の挙動は他の高分子⁽⁷⁾(耐衝撃ポリスチレン, ABS)や金属⁽⁵⁾と顕著に異なる. 以上の挙動は他のひずみ速度($5 \times 10^{-4} \text{ 1/s}$ 及び $1.5 \times 10^{-3} \text{ 1/s}$)においても, 同様に観測された.

図6にひずみ速度が $1 \times 10^{-3} \text{ 1/s}$ における応力振幅 $\Delta \sigma$ (繰返し応力幅)と繰返し数 N の対数の関係を示した. 行った実験のいずれの場合も, ひずみ振幅が $\pm 1.5\%$ 以上において, 応力振幅の値は繰返し数の増加とともに減少し, ひずみ振幅が大きくなる程減少の度合は増大するが, $N=50$ 程度でその値はほぼ一定となった. これらの結果より, 繰返し予負荷によって, ポリプロピレンは軟化する傾向を示し, 繰返し数が $N=30\sim 50$ 程度で収敛することが確認された.

図7 単純引張りにおける応力降下と時間の関係

3・3 単純引張りと繰返し予負荷後の応力緩和試験

表1に示した負荷様式で予負荷を与えた後, 1200秒の応力緩和試験を行ったときの代表的な結果を図7及び図8に示す. 繰返し予負荷後の緩和曲線はひずみ速度の影響が小さく, ほぼ同一の緩和曲線となっている.

図5 繰返しにおける応力-ひずみ曲線
(ひずみ振幅: $\pm 3\%$, ひずみ速度: $1 \times 10^{-3} \text{ 1/s}$)

図6 応力振幅と繰返し数の関係

図8 繰返しにおける応力降下と時間の関係

る。これに対して、単純引張り予負荷後の緩和曲線はひずみ速度の影響が大きく、ひずみ速度が大きいほど応力降下量も大きい。また、これらの挙動は、繰返し軟化により応力緩和開始時の応力値が低下すること及びさらに繰返し負荷によってポリプロピレンの粘性特性が減少したことに起因するものと考えられる。

図9は応力緩和開始時の応力レベルと $t=1200$ 秒における応力降下量の関係を示した。この図から、いずれの予負荷条件においても応力レベルと応力降下量は比例関係にあることが分かる。また、単純引張りの時は、ひずみ速度が大きいほど曲線の傾きの値は大きくなる。しかし、繰返し負荷後の結果では、応力レベルが緩和特性におよぼす影響が低下し、ひずみ速度に依存しないことが分かる。これらの結果から、繰返し負荷により、ポリプロピレンの粘性特性が低下することが分かる。

4. 粘弾塑性構成モデル

4・1 過応力モデル 本実験での理論的解析には図10に示した粘弾塑性体の3要素モデルを用いた。この力学モデルの構成式は次の式で与えられる。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^e + \dot{\epsilon}^p$$

$$= \dot{\epsilon} / E + (\sigma - f(\epsilon^p)) / \eta \quad (1)$$

ここに、 E ：縦弾性係数、 $\dot{\epsilon}$ ：全ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}^e + \dot{\epsilon}^p$)、 $\dot{\epsilon}^e$ ：弾性ひずみ速度、 $\dot{\epsilon}^p$ ：塑性ひずみ速度、Hookeの法則から $\sigma = E \dot{\epsilon}^e$ 、 $f(\epsilon^p)$ ：材料の加工硬化特性係数、 η ：粘性係数である。ここで、式(1)の η の代わりに $K(\sigma, \epsilon) \cdot E$ とおくと、Krempel⁽²⁾によって示された式となる。即ち、

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma - g(\epsilon)}{E + K(X, \epsilon)} \quad (2)$$

$$X = \sigma - g(\epsilon)$$

$$= (E - d\sigma / d\epsilon) \cdot \dot{\epsilon} \cdot K(X, \epsilon) \quad (3)$$

ここで、 $[\sigma - g(\epsilon)]$ はある任意のひずみ ϵ における平衡応力値からの応力値で、過応力(overstress X)と呼ばれるものである。 $g(\epsilon)$ は準平衡応力であり、ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 0$ における応力-ひずみ曲線から求められる。 $K(\sigma, \epsilon)$ は粘性関数である。この粘性関数 $K(\sigma, \epsilon)$ は次式を用いて、応力-緩和実験から求めることが出来る。

$$K = [-(\sigma - g(\epsilon))] / \dot{\sigma} \quad (4)$$

この式(4)は、式(2)において $\dot{\epsilon} = 0$ とおくことによって得られる。

過応力理論(Overstress theory)のモデルに基づく

応力緩和において、その基礎的方程式は式(4)を変換して次式を得る。

$$K(X, \epsilon) + \dot{\sigma} + \sigma = g(\epsilon) \quad (5)$$

この微分方程式を時間 t について解くと、式(6)が得られる。

$$\sigma(t) = g(\epsilon_0) + [\sigma_0 - g(\epsilon_0)] \cdot \exp(-t/K) \quad (6)$$

ここに、 σ_0 および ϵ_0 は、それぞれ、 $t=0$ における応力値、およびひずみの値である。

4・2 準平衡応力 $g(\epsilon)$ 平衡応力 $g(\epsilon)$ は基本的には、式(2)から式(4)の導出過程においても分かるように、ひずみ速度が零($\dot{\epsilon} = 0$)の時の単純引張りの実験から得られる値である。しかし、この条件での実験は実際上困難であり、本研究において

図9 応力降下量と応力開始時の応力レベルの関係

図10 三要素モデル

は応力緩和試験における12時間経過後の応力値を準平衡応力 $g(e)$ の値とした。図11に、その結果を示した。この実験より得られた曲線を準平衡応力-ひずみ曲線、または g 曲線と呼ぶことにする。

図11の結果から、 g 曲線はひずみ速度および繰返し負荷の有無にかかわらず、ひずみ e だけの関数となることが確認された。よって、 g 曲線を次式(7)のように近似することにした。

$$g(e) = p \cdot \tanh(q \cdot e) \quad (7)$$

ここで、 p 、 q は定数で、 $p = 23 \text{ MPa}$ 、 $q = 43$ が得られた。この結果による g 曲線を図3及び図11に図示した。

図11 単純引張り及び繰返しにおける過応力曲線

4・3 粘性関数 $K(X, e)$ 図12及び図13は式(4)における粘性関数 $\log K$ の値を、応力緩和実験の結果から求め、過応力 $[X = \sigma - g(e)]$ の関数として図示したものである。この結果より、 $\log K$ は予負荷の影響を受けるが、過応力 X とは直線関係のあることが分かり、次式(8)のように粘性関数 $\log K$ をひずみの関数として近似することが出来る。

$$K(X, e) = K_0 \cdot \exp[-K_1(e)] \cdot (\sigma - g(e)) \quad (8)$$

ここで、 K_0 は図12および図13における各直線の $\log K$ 軸切片の値で、 K_1 は各々の直線の傾きである。図14に勾配 K_1 と予ひずみ量あるいは繰返しひずみ振幅との関係を示した。勾配 K_1 は予ひずみ量等の増加とともに減少しており、次式によって近似した。

$$K_1(e) = b_0 + b_1 / (b_2 + e) \quad (9)$$

4・4 材料定数の決定 図12および図13において、ひずみの増加とともに勾配 K_1 が減少する割合は、単純引張りより繰返し負荷の方が小さい。そこで式(9)の材料定数を次のように決定することにより、精度良く表せた。

単純引張りの場合 : $b_0 = 0.262 \text{ MPa}^{-1}$,
 $b_1 = 7.82 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$,
 $b_2 = -6.43 \times 10^{-4}$
 繰返し負荷の場合 : $b_0 = 0.262 \text{ MPa}^{-1}$
 $(e = \Delta e / 2)$ $b_1 = 3.11 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$,
 $b_2 = -3.34 \times 10^{-3}$

これらの結果は図14の点線(単純引張りの場合)及び一点鎖線(繰返し負荷の場合)で示した。なお、計算に用いた縦弾性係数 E の値は $2,000 \text{ MPa}$ であり、式(3)の $d\sigma / de$ を求めるために、 0.001% のひずみ増分で計算を行った。

図12 単純引張りにおける粘性関数と過応力の関係

図13 繰返しにおける粘性関数と過応力の関係

図14 勾配 K_1 とひずみとの関係

5. 実験結果と計算結果の比較検討

5・1 単純引張り負荷挙動 図3における破線は式(4)から求めた計算結果である。今回求めた応力緩和試験での12時間後の応力値、つまり、図3及び図11における g 曲線($p=2.3\text{ MPa}$, $q=4.3$)では計算結果と実験値とで 5 MPa 程の差異が生じた。ひずみ速度を零($\dot{\epsilon}=0$)に漸近させたときに得られる静的平衡応力値を得るにはさらに長時間の応力緩和試験が必要と考えられる。そこで、外挿的に求めた図11中の g 曲線($p=1.8\text{ MPa}$, $q=5.0$)を用いて計算を行った結果、図3の破線で示すように比較的良く表すことが出来た。なお図3の計算において、 $\epsilon < 0.7\%$ の範囲は弾性域と仮定した。実験から得られた g 曲線の縦弾性率 E は引張り試験から得られる値より低下している事実から、さらに発展した粘弾塑性モデルについての考察が、負荷の初期段階においては必要と考えられる。

5・2 単純引張りと繰返し負荷後の応力緩和試験 式(4)を用いて応力緩和曲線を計算した結果を図7及び図8の曲線で示した。単純引張り予負荷後、及び繰返し予負荷後の計算結果は、本実験範囲内においては、実験結果と比較的精度良く一致している。以上のことから、過応力理論の概念を導入することにより、実験結果を精度良く近似することが出来た。今後この構成モデルについてはクリープなどを含む、より一般的な負荷様式への適用性について詳しく調べる必要がある。

6. 結 言

本研究は、価格が安く、軽量化が可能である熱可塑性高分子ポリプロピレンを構造材料として使用することの可能性を探るために材料の粘弾塑性変形特性を繰返し変形を含む種々の予変形履歴を考慮して実験的に調べると共に、変形特性を正確に予測することが出来る粘塑性構成方程式を構築することを目的とした。

まず、実験的検討として、ポリプロピレンの加工硬化係数(塑性係数)のひずみ速度依存性はひずみの進行とともに変化するが、ひずみが5%以上ではほぼ収斂し、一定となった。繰返し予負荷によってポリプロピレンの粘塑性特性は低下する傾向を示し、繰返し数が30~50程度で収斂した。緩和特性は単純予ひずみ、あるいは繰返しひずみ幅が大きくなるほど応力の降下量は大きくなるが、このことは流動応力レベルの向上(加工硬化)の効果として整理出来た。

次に、解析的検討として、静的流動応力と一般流動応力との差、即ち「過応力」の概念に基づくKrempelの弾粘塑性構成方程式による検討を行い、緩和試験結果から準平衡応力の決定、予負荷量を変数にして粘性関数の導出を行った。準平衡応力は繰返しの有無にかかわらず同一の曲線を得た。粘性係数の対数は過応力と比較的良好な直線関係を示した。得られた構成式による計算結果は極めて良い一致を示しており、また単純引張負荷曲線については計算値が多少高めの値となったが、ポリプロピレンの弾粘塑性特性をおおむね良く近似することが出来た。

文 献

- (1) Kitagawa, M., Mori, T., and Matsutani, T., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27 (1989), 85.
- (2) Krempel, E., *Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech.*, 101 (1979), 380.
- (3) Ariyama, T., Takenaga, M., Yamagata, K., Kasai, A., and Kaneko, K., *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 33 (1990), 311.
- (4) Ariyama, T. and Takenaga, M., *Polym. Eng. Sci.*, 15 (1991), 1011.
- (5) Kaneko, K. and Ariyama, T., *Int. J. Plasticity*, 5 (1989), 421.
- (6) Lie, T. and Harrison, I. R., *Polymer*, 29 (1988), 223.
- (7) Bucknell, C. B. and Stevens, W. W., *J. Mater. Sci.*, 15 (1980), 2950.