ポリプロピレンの変形特性に及ぼすひずみ速度および温度の影響*

有山 堯^{*1}, 森 保成^{*2}, 金子 堅司^{*1}Effect of Strain Rate and Temperature
on Deformation Properties in Polypropylene

Takashi ARIYAMA, Yasunari MORI and Kenji KANEKO

Isotactic polypropylene (PP) samples were subjected to stress relaxation experiments after simple tensile tests at four different strain rates and at three levels of temperature. The relaxation moduli were determined in the range of temperature between 20 and 80 °C with a relaxation period of 1 200 s duration. The activation energy value of the shift factor was determined using the time temperature superposition principle. The calculated stress relaxation curves and the calculated stress-strain ones were obtained from constitutive equations based on an overstress theory in which the temperature dependence of viscosity and the activation energy were considered. The temperature dependence of viscosity could be represented by an Arrhenius type equation. The calculated stress relaxation curves and the stress-strain ones were obtained using the proposed constitutive equations and compared with the experimental data. The proposed constitutive equation based on the overstress model explains well the viscoelastic plastic behavior of PP samples.

Key Words: Stress Relaxation, Tensile Property, Constitutive Equation, Polypropylene, Overstress Theory, Temperature Dependence

1. 緒 言

高分子材料を機械部品や構造部材として用いる可能性を探るためには、ひずみ速度および温度を考慮した粘弾塑性変形特性を精度良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、および圧縮に関する研究例は少ない。さらに、KrempfとBordonaro⁽²⁾はエンジニアリング・プラスチックであるナイロン66、ポリエチルエチルケトン、ポリエチルアミドの室温での変位制御試験から、非線形弾性モデルはこれらの高分子に対しては良いモデルではなく、過応力の概念(Overstress Concept)に基づく状態変数を考慮した構成方程式を提案している。

前報⁽³⁾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、室温で実験的に調べると

ともに、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し、実験結果と理論結果との比較を試みた。この理論的検討においては、Krempf⁽⁴⁾が金属に適用した過応力理論に基づいて解析した。得られた構成方程式による計算結果は実験結果と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。

高分子材料の特性は温度に非常に敏感であり、引張・圧縮特性や緩和挙動は環境温度に影響されるものと考えられる。本報では高分子材料としてポリプロピレンを選び、二軸組合せ負荷試験機を用いて、ひずみ速度及び温度依存性を解明することを試みた。温度を考慮した粘弾塑性構成方程式を構築し、この計算結果と実験結果とを比較した。緩和弾性率-時間の曲線の関係から、温度-時間重ね合わせの原理を用いて移動因子⁽⁵⁾を求め、見掛けの活性化エネルギーを導出した。さらに、粘性係数をこの活性化エネルギーと温度の関数として表されるアレニウスの式を用い、この粘性係数と粘性関数Kとの関係を求めた。

* 原稿受付 1995年8月8日。

*¹ 正員、東京理科大学工学部 (〒162 東京都新宿区神楽坂13)。*² 学生員、東京理科大学大学院。

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を制作して用いた。制御は変位制御で行った。温度制御はPID方式で、いずれの実験も温度の安定後（試験片取り付け後約30分）に行った。

2・2 試験片 今回の実験では、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1）。室温以上の温度での実験を行うので、両端のチャック部分をM16のネジに加工した。原材の結晶構造は α 単斜晶形である。

2・3 負荷様式 表1に示した単純引張負荷条件で、4種類のひずみ速度、および3種類の温度において実験を行った。応力緩和試験は5%の単純引張り後、1200秒の保持時間で行った。

Fig.1. Dimensions of the testing specimen.

Table 1. Conditions of loadings.

Samples	T (°C)	ϵ (%)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)
A	25	5	1×10 ⁻⁴
B	25	5	5×10 ⁻⁴
C	25	5	1×10 ⁻³
D	25	5	1×10 ⁻²
E	50	5	1×10 ⁻⁴
F	50	5	5×10 ⁻⁴
G	50	5	1×10 ⁻³
H	50	5	1×10 ⁻²
I	70	5	1×10 ⁻⁴
J	70	5	5×10 ⁻⁴
K	70	5	1×10 ⁻³
L	70	5	1×10 ⁻²

3. 粘弾塑性構成方程式

3・1 過応力モデル 本研究の粘弾塑性体モデルはHookean スプリングと一つのユニットとを直列にした3要素から構成され、このユニットはNewtonian ダッシュポットと $f(\epsilon^P, T)$ の関数で表される要素とを並列にしたものから成っている。この力学モデルの構成式は一般的に次の式で表される。

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

$$= \sigma / E + (\sigma - f(\epsilon^P, T)) / \eta \dots \dots \dots (1)$$

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 $\sigma = E \dot{\epsilon}^e$ 、 $f(\epsilon^P, T)$:材料の塑性ひずみ ϵ^P と温度 T との関数である加工硬化特性係数、 η :粘性係数である。 $f(\epsilon^P, T)$ は準平衡応力 $g(\epsilon, T)$ と等しいとする。粘性係数 η は次のアレニウスの式によって与えられると仮定する。

$$\eta = E \cdot K(\sigma, \epsilon) \cdot \exp(\Delta H / RT) \dots \dots \dots (2)$$

ここに $K(\sigma, \epsilon)$ は緩和時間に相当する粘性関数、 ΔH は見掛けの活性化エネルギー、 R は気体定数である。以上より、式(1)は次式のように表される。

$$\dot{\epsilon} = \sigma / E + [\sigma - g(\epsilon, T)] / [E \cdot K(\sigma, \epsilon) \cdot \exp(\Delta H / RT)] \dots \dots \dots (3)$$

ここで $[\sigma - g(\epsilon, T)]$ は過応力 X (Overstress) と呼ばれ、任意のひずみにおける平衡応力（静的流動応力）とCauchy応力（一般流動応力）との差である。式(3)における $[\exp(\Delta H / RT)]$ の項を無視すれば、Krempl⁽⁴⁾ によって導出された式と同等となる。従って、過応力 X は次のようになる。

$$X = [\sigma - g(\epsilon, T)]$$

$$= (E - d\sigma / d\epsilon) \cdot \dot{\epsilon} \cdot K(\sigma, \epsilon) \cdot \exp(\Delta H / RT) \dots \dots \dots (4)$$

一方、粘性関数 K は X , ϵ , T , ΔH の関数となり、次式を用いて応力緩和実験から求めることが出来る。

$$K = -[\sigma - g(\epsilon, T)] \cdot \exp(-\Delta H / RT) / \dot{\sigma} \dots \dots \dots (5)$$

ここでこの式(5)は、式(3)においてひずみ速度を零 ($\dot{\epsilon} = 0$) とおくことによって得られる。

3・2 活性化エネルギー 緩和弾性率と緩和の保持時間との関係は各種の温度レベルで測定された応力緩和実験より得られる。緩和弾性率は任意の時間での応力と応力緩和実験の開始時の初期ひずみとの比で定義される。応力緩和曲線から求めた緩和弾性率と時

間の対数の関係を図2に示した。各々の温度レベルにおいても、緩和開始時後約30秒以降では、緩和弾性率のレベルはひずみ速度に依存せず、いずれも一致している。この30秒以前の保持時間では、ひずみ速度の違いによって緩和弾性率のレベルはばらついている。このことは実験の不確定さと言うより、むしろ、緩和開始時の急激な応力降下に起因される。したがって、この緩和弾性率曲線から移動因子 a_T (Shift factor) を求める際には、この約30秒以降の曲線部分を用い、各々の温度レベルで曲線を重ね合わせた。

一方、各種の温度レベルでの緩和曲線の形は時間-温度重ね合わせの原理⁽⁵⁾に適合される。この時間-温度移動因子 a_T は次式で表される。

$$\text{Log } a_T = \Delta H \cdot (1/T - 1/T_0) / 2.303R \quad \text{.....(6)}$$

ここで T_0 は基準温度(°K)、 $\text{Log } a_T$ は底が10の常用対数で、活性化エネルギー ΔH は緩和弾性率と保持時間の曲線における直線の勾配から求められる。図2の緩和弾性率曲線から求めた移動因子 a_T を図3に示した。以上より、基準温度を323°Kとした場合の活性化エネルギーの値は50.3 Kcal/molとなった。この値は和田⁽⁶⁾が求めた値(40 Kcal/mol)とFaucher⁽⁷⁾の値(50.5 Kcal/mol)との間にあり、さらに、Attallaら⁽⁵⁾は分子鎖形態及び結晶化度の差異により39~53 Kcal/molであると報告している。よって、今回得られた活性化エネルギーの値は妥当な値であると考えられる。

3・3 準平衡応力 $g(\epsilon, T)$ ひずみ速度が零($\dot{\epsilon} = 0$)の時の単純引張りの実験から平衡応力は基本的に求められる⁽³⁾。しかし、この条件での実験

は実際上不可能であり、本研究では3種類の温度、3種類の予ひずみ($\epsilon = 1\%$, 3% , 5%)、ひずみ速度が $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ での単純引張り後の応力緩和試験の結果を基にして、この緩和曲線を時間に対して外挿計算し、1200分経過後における応力値を準平衡応力 $g(\epsilon, T)$ の値とし、 g 曲線を次式(7)のように近似出来た。

$$g(\epsilon, T) = p \cdot \tanh(q \cdot \epsilon) \quad \text{.....(7)}$$

ここで、 p , q は以下に示すように温度の関数である。

$$p = 68.44 - 0.1851T \quad \text{.....(8)}$$

$$q = 116.1 - 0.2213T \quad \text{.....(9)}$$

Fig.3. Shift factor of $\text{Log } a_T$ vs. inverse temperature.

Fig.2. Relaxation modulus vs. duration time.

Fig.4. Relationship between $\text{Log } K$ and overstress.

3・4 粘性関数 $K(X, \varepsilon)$ 図4は粘性関数の値を温度70℃の緩和実験の結果から求め、過応力 X の関数として図示したものである。他の温度でも同様の結果が得られた。これらの結果より、 $\log K$ は過応力 X と直線関係にあり、粘性関数を過応力 X 、ひずみ ε 、温度の関数 T として近似することが出来る。

$$K(X, \varepsilon, T) = K_0 \cdot \exp[-2.303 \cdot K_1(\varepsilon, T) \cdot \sigma - g(\varepsilon, T)] \dots\dots(10)$$

ここで、 K_0 は図4の各直線の $\log K$ 軸切片の値で、その値は 2.4×10^5 である。 K_1 は各々の直線の傾きで、次式のような指数関数で近似した。

$$K_1(\varepsilon, T) = \varepsilon^m \cdot \exp(n) \dots\dots(11)$$

$$m = 1.187 - 6.395 \times 10^{-3} T \dots\dots(12)$$

$$n = -1.042 - 5.727 \times 10^{-3} T \dots\dots(13)$$

なお、式(4)の $d\sigma/d\varepsilon$ を求める時、0.001%のひずみ増分で計算を行った。また、計算に用いた縦弾性係数 E は温度の関数で次式のように表される。

$$E(T) = 2.060 \times 10^6 / T - 5300 \dots\dots(14)$$

4. 実験結果および考察

4・1 単純引張り 図5に測定温度25℃、4種類のひずみ速度 (1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 及び $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) における単純引張り試験の実験結果を

Fig.5. Stress-strain curves in simple tension at $T=25^\circ\text{C}$.

4種類の記号 ($\circ$, $\square$, $\diamond$, $\triangle$) で示した。また、基本的な構成方程式(4)、式(7)～(9)で与えられる平衡応力 $g(\varepsilon, T)$ 、式(10)～(13)の粘性関数 $K(X, \varepsilon, T)$ 、時間-温度移動因子 a_T を表す式(6)から導出した活性化エネルギー ΔH の値及び式(14)の縦弾性係数 E を用いて計算した結

Fig.6. Stress-strain curves in simple tension at $T=50^\circ\text{C}$.

Fig.7. Stress-strain curves in simple tension at $T=70^\circ\text{C}$.

果を図5の実線で示した。温度50℃と70℃の実験及び計算結果を図6, 図7に各々示した。いずれの温度でも、ひずみ速度が速くなると応力レベルは高くなり、また、同じレベルのひずみ速度で比較すると、期待されるように温度が高くなると応力レベルは低下する。このことは温度が高くなれば、高分子鎖の易動度も高くなり、軟化挙動を示しような状態になることを示している。いずれの温度においても、ひずみ速度が遅い場合（試料はA, E, Iで、記号は○）を除けば、実験結果と計算結果は比較的良く一致する。このことは、温度および活性化エネルギーを導入して、過応力理論に基づいて構築した構成方程式（4）の妥当性を示している。

4・2 応力緩和曲線 ひずみ量5%の予負荷を与えた単純引張り試験後、1200秒の応力緩和試験を行った時の温度25℃, 50℃, 及び70℃の結果を図8～10に各々示した。単純引張り時のひずみ速度が速い場合（試料D, H, L）、応力降下(Stress drop)の値はいずれの温度においても大きい。このことは応力緩和試験の開始時の応力レベルが高いことも一つの要因と考えられる。また、同一の予ひずみ速度レベルでは、温度の増加とともに応力降下量は少ない。

一方、基本的な構成方程式（6）、式（7）～（9）で与えられる準平衡応力 $g(\epsilon, T)$ 、式（10）～（13）の粘性関数 $K(X, \epsilon, T)$ 、および活性化エネルギー ΔH の値（50.3 Kcal/mol）を用い、時間に関する応力増分 $\dot{\epsilon}$ に基づく差分方程式によって計算した結果を図8～10の実線で示した。図8の温度が25℃、ひずみ速度が $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ （試料A）及び $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ （試料C）の計算結果の応力降下量は実験結果のそれとほぼ等しい。しかし、ひずみ速度が $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ （試料B）、 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ （試料D）の計算結果は実験結果に比べて応力降下量は少ない。温度50℃の場合（図9）はひずみ速度が $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ （試料E）及び $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ （試料H）の計算結果の応力降下量は実験結果と比べて応力降下量は約1 MPa程小さい。しかし、ひずみ速度が $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ （試料F）及び $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ （試料G）の場合、計算結果と実験結果は良く一致している。測定温度25℃および50℃の時、応力降下量の計算結果と実験結果が予ひずみ速度によって不一致となったことは、計算に用いた準平衡応力曲線 $g(\epsilon, T)$ が正確な平衡応力曲線でないこと、あるいは粘性関数 $K(X, \epsilon, T)$ が応力緩和試験開始時のひずみ量及び温度によって正確に定式化されていないことに起因したものと考えられる。一方、図10の温度が70℃の時の緩和曲線、温

度25℃及び50℃の計算結果と実験結果の比較の場合と異なり、単純引張り試験時でのひずみ速度に依存せず、両者とも非常に良く一致し、この結果は非常に顕著な挙動である。応力緩和の結果も単純引張りの時の結果と同様に、温度及び活性化エネルギーを導入し

Fig.8. Stress drop vs. duration time at $T=25^{\circ}\text{C}$.

Fig.9. Stress drop vs. duration time at $T=50^{\circ}\text{C}$.

Fig.10. Stress drop vs. duration time at $T=70^{\circ}\text{C}$.

て、過応力理論に基づいた構成方程式の構築が妥当であることを示している。

図11に保持時間1200秒での応力降下量と緩和開始時の応力レベルの関係を示した。それぞれの温度におけるデータ点は4種類の引張り試験時でのひずみ速度での値で、緩和開始時の応力値（図の横軸）の小さい時のデータ点はひずみ速度が小さい場合である。各温度とも応力降下量と応力レベルは直線関係にあり、各々の測定温度での直線を比較すると、それらの直線の勾配は等しい。この挙動も顕著な結果である。これらの直線を応力降下量が零の時まで外挿した時の応力レベル（図11の横軸）の値は、温度25℃、50℃及び70℃の時、それぞれ保持時間が1200秒での応力レベルの値に相当しており、このことも応力降下量と応力レベルの直線の勾配が等しいのと同様に特徴ある結果である。

図12は3種類の温度における、1200秒の保持時間での応力値と引張り試験時でのひずみ速度との関係である。いずれの温度においても、それぞれの応力値はひずみ速度が変化しても一定である。これも、大変顕著な挙動である。

5. 結 言

本研究は、ポリプロピレンを構造材及び機械部品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単純引張り試験及び応力緩和試験のひずみ速度及び温度依存性を考慮して実験的に調べると

Fig.11. Drop of stress at a duration time of 1200 s vs. stress at a beginning of stress-relaxation.

Fig.12. Relationship between stress at a duration time of 1200 s vs. strain rate at three temperature levels.

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の構築を試みた。解析的検討として、温度及び活性化エネルギーの関数とした粘性係数を「過応力」の概念に基づくKrempelの弾粘塑性構成方程式に組み入れた検討を行い、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。得られた構成式による単純引張りの応力-ひずみ曲線、応力緩和曲線の計算結果は実験結果と極めて良い一致を示しており、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。今後この構成モデルについて、引張り・圧縮の繰り返し予負荷、あるいはクリープなどを含むより一般的な負荷様式における、温度依存性を考慮した実験及び構成方程式の構築への適用性について詳しく調べる必要がある。

文 献

- (1) Kitagawa, M., Mori, T., and Matsutani, T., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27 (1989), 85.
- (2) Krempel, E and Bordonaro, C. M., *Polym. Eng. Sci.*, 35, 1995, 310.
- (3) 有山ら, 日本機械学会論文集, 58-A (1992), 2345.
- (4) Krempel, E., *Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech.*, 101 (1979), 380.
- (5) Attalla, G, Guanella, I. B, and Cohen, R. E., *Polym. Eng. Sci.*, 23 (1983), 883.
- (6) 和田, 日本物理学会誌, 16 (1961), 1226.
- (7) Faucher, *Trans. Soc. Rheol.*, 3 (1959).