べき法則粘弾性固体の伸長回復挙動に関する研究

福井大学 工学部 山 口 拓 治 (会員)
 " 柳 川 昭 明
 " 木 村 博 (会員)

Elastic Tensile Recovery of the Power Law Viscoelastic Model.

Takuji Yamaguchi, Teruaki Yanagawa and Hiroshi Kimura,
Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui.

Abstract

The elastic recovery behavior of a solid obeying the power law has been predicted by the linear and nonlinear models. The relaxation modulus of the solid is assumed to be proportional to some power of time, if the solid is extended at a constant rate to a given strain ϵ_1 and then held constant for a fixed time t_r . The Boltzmann and Schapery equations of a time-strain reduced type are used for the linear and nonlinear models respectively. The predicted results from both models have experimentally been discussed by two kinds of polyethylene films at a room temperature.

The fractional elastic recovery (U.E.R.) of the linear model, which is recovered during the unloading to the zero level of a stress, is constant regardless of the initial strain ϵ_1 when $t_r=0$, and increases with the initial strain when $t_r>0$. The U.E.R. of the nonlinear model is smaller than that of the linear model and the difference between both values of the U.E.R. is larger at higher strain ϵ_1 . The U.E.R. of the model decreases exponentially with the time of stress relaxation t_r . If the solid shows the more stress relaxation and the stronger nonlinearity, the U.E.R. of the solid is smaller. The experimental results of the U.E.R. are qualitatively similar to the U.E.R. predicted by using the nonlinear model.

The fractional delayed elastic recovery (D.E.R.), which is recovered after ceasing of unloading, can only be calculated from the linear model. The D.E.R. of the model is constant regardless of ϵ_1 when $t_r=0$, and decreases with ϵ_1 when $t_r>0$. The solid exhibiting a remarkable stress relaxation has higher rate of delayed recovery and then larger D.E.R. Contrary to the above predictions from the linear model, the experimental results of the D.E.R. give the considerable nonlinear effects and are inconsistent with the linear theory.

(Received February 25, 1979)

摘 要

目 的 緩和弾性率が時間のべき乗に比例するべき法則粘弾性固体を定ひずみ ϵ_1 まで定速伸張し、引続き ϵ_1 の状態に t_r 時間保持させる。その後の伸張弾性回復挙動を線形および非線形模型を用いて予測する。ただし、線形模型には Boltzmann の式を、非線形模型には Schapery の時間-ひずみ換算型の式を用いる。2種類のポリエチレンフィルムについて伸長回復実験を行い、理論計算と比較する。

結 果 (1) 線形模型の除重時の弾性回復率 (U.E.R.) は、 $t_r=0$ で ϵ_1 に依らず一定となり、 $t_r>0$ で ϵ_1 の増加とともに増す。非線形模型の U.E.R. は、線形模型の U.E.R. より小さく、その差は ϵ_1 が大きいほど大きい。U.E.R. は t_r に関し指数関数的に減少する。応力緩和が著しく非線形性の強いべき法則体ほど、U.E.R. は小さい。U.E.R. の実験結果は、非線形模型の予測と定性的に類似している。

(2) 除重終了後の遅延弾性回復率 (D.E.R.) は線形模型についてのみ計算できる。模型の D.E.R. は、 $t_r=0$ で ϵ_1 に依らず一定となり、 $t_r>0$ で ϵ_1 の増加とともに減少する。応力緩和の著しいべき法則体ほど、遅延回復速度は高く D.E.R. は大きくなる。これらの線形模型の予測に反し、D.E.R. の実験結果は著しい非線形効果を示し、線形理論と一致しない。

(昭和54年2月26日受理)

1. 緒言

高分子の荷重除去後の変形は、瞬間弾性回復、遅延弾性回復および永久変形からなり、変形の増大とともに瞬間弾性回復が減少し、遅延弾性回復および永久変形の比率が順次増加してくることは良く知られている。特に繊維および繊維製品における伸長回復性は、加工時の寸法安定性および製品の耐しわ性、形態保持性などと関係する重要な性質であり、JIS L 1073, L 1079 などにその試験法が規定されている。すでに古くから各種繊維の伸長回復性に関する詳細な研究が、多数報告されている^{1)~6)}。しかし、伸長回復性は粘弾性挙動の発現にもかかわらず、これまでの報告では力学的解析が十分でなく、材料の粘弾性の基本的特性とどのように関連するのか明確でないように思われる。本報では緩和弾性率が時間のべき乗関数で表わされる簡単な粘弾性モデルの伸長弾性回復挙動を解析し、模型の実験定数と回復性の関係を明らかにする。

一方、結晶性高分子の線形限界ひずみは室温で1%以下といわれ⁷⁾、線形粘弾性現象理論の適用範囲はきわめて狭い。固体に対する非線形粘弾性理論は数多く提出されているが⁸⁾、Schapery の非線形理論は比較的取扱いが簡便である⁹⁾。我々はこれまでポリエチレン^{10)~12)}、ポリビニルアルコール¹³⁾ および硬質ポリ塩化ビニル¹⁴⁾ に対する一軸変形下の応力緩和、二段応力緩和、定速伸長などの挙動が、Schapery の理論の一つ換算型重ね合わせ式によって良好に記述されることを見出している。本報でも非線形模型として Schapery の理論を採用し、非線形性と伸長回復性の関係について考察する。

また、べき法則および Schapery の理論に比較的良好に近似するポリエチレンフィルムについて伸長回復実験を行い、理論と比較しその適用性について検討する。

2. 線形および Schapery の換算型非線形粘弾性理論による解析

2.1 一般論

Schapery の一般的な重ね合わせの原理⁹⁾ から派生する換算型の重ね合わせ式と伸長緩和弾性率 $E_s(t, \epsilon)$ は¹¹⁾、

$$\sigma(t) = \int_0^t E(\rho - \rho') \frac{d\epsilon(u)}{du} du \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\rho = \int_0^t \frac{ds}{a_s\{\epsilon(s)\}}, \quad \rho' = \int_0^u \frac{ds}{a_s\{\epsilon(s)\}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$E_s(t, \epsilon) = E\left[\frac{t}{a_s(\epsilon)}\right] \quad \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる。 $\sigma(t)$ は時刻 t での応力、 $\epsilon(u)$ は時間 $0 \leq u \leq t$ におけるひずみ履歴を表わし、 $E(t)$ は線形伸長緩和弾性率を表わす。 ρ, ρ' は換算時間と呼ばれ、 a_s は線形ボルツマンの重ね合わせ式を非線形化する ϵ に関して正の減少関数である。式(3)は、ひずみが増大すると $E(t)$ の形状は変化しないが、全体として長時間側にずれることを示しており、式(1)はこのひずみ依存性を重ね合わせの式に一般化したものである。すなわち、 ρ, ρ' は基準の線形ひずみ状態に換算された時間である。 $a_s=1$ とおけば式(1)は線形ボルツマンの重ね合わせ式に、式(3)は線形伸長緩和弾性率となる。

図1(a), (b)は、それぞれひずみ履歴とこれに対応する応力変化を示す。すなわち、時刻0から t_1 まで一定ひずみ速度 v_1 で伸長し、次に t_r 時間($t_r = t_2 - t_1$) 定ひずみ $\epsilon_1 = v_1 t_1$ で応力緩和させ、最後に時刻 t_3 から一定ひずみ速度 v_2 で応力が0になる時刻 t_4 まで除重する。 t_4 以降は応力を0とし、ひずみの遅延弾性回復を行わせる。なお、 t_4 におけるひずみは $\epsilon_2 = v_1 t_1 - v_2(t_4 - t_3)$ となる。

Susich らは伸長後直ちに除重させた場合 ($t_r=0$)、除重過程における伸長回復ひずみ ϵ_r を瞬間弾性回復と遅延弾性回復成分に分離し、後者と t_4 以降の回復と合計して遅延弾性回復としている¹¹⁾。一方、 ϵ_r を単に弾性ひずみ、 $\epsilon_1 - \epsilon_r$ を塑性ひずみと取扱っている例もある^{15), 16)}。本報では計算および実験上の簡便さを考慮し

図1 弾性回復試験におけるひずみと応力の関係

て、 ϵ_0 を除重に伴う弾性回復ひずみと呼び、 t_0 以降の弾性回復ひずみ ϵ_0 を遅延弾性回復ひずみと呼ぶことにする。したがって、全ひずみ ϵ_1 は $v_1 t_1$ で、除重弾性回復ひずみ ϵ_0 は $v_2(t_2 - t_1)$ で与えられる。また、除重弾性回復率 $U.E.R.$ は $r = v_2/v_1$ とすると、次式で与えられる。

$$U.E.R. = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} \times 100 = r \frac{(t_2 - t_1)}{t_1} \times 100 \quad (4)$$

ちなみに JIS L 1073 で規定されている方法には、 $v_1 = v_2$ とし $t_r = 1 \text{ min}$ とする A 法と、 $t_r = 0$ とする B 法の 2 つある。本報で $v_1 > v_2$ としたのは、後述するように実験の精度向上を目的としたもので、特別の意味はない。

図 1(a) の実線で示した $\epsilon(t)$ は次式で与えられる。ただし、 $H(t)$ は単位階段関数である。

$$\epsilon(t) = v_1 t H(t) - v_1(t - t_1) H(t - t_1) - v_2(t - t_2) H(t - t_2) \quad (5)$$

上式を式(1)に代入して、各過程の応力を求めると、次式を得る。ただし、添字 l, n で線形と非線形の応力を区別する。

(a) 荷重過程 $0 < t \leq t_1$

$$\sigma_{1l}(t) = v_1 \int_0^t E(t-u) du \quad (6)$$

$$\sigma_{1n}(t) = v_1 \int_0^t E \left[\int_0^t \frac{ds}{a_\sigma(v_1 s)} \right] du \quad (7)$$

(b) 応力緩和過程 $t_1 < t \leq t_2$

$$\sigma_{2l}(t) = v_1 \int_0^{t_1} E(t-u) du \quad (8)$$

$$\sigma_{2n}(t) = v_1 \int_0^{t_1} E \left[\int_0^{t_1} \frac{ds}{a_\sigma(v_1 s)} + \int_{t_1}^t \frac{ds}{a_\sigma(\epsilon_1)} \right] du \quad (9)$$

(c) 除重過程 $t_2 < t \leq t_3$

$$\sigma_{3l}(t) = v_1 \int_0^{t_1} E(t-u) du - v_2 \int_{t_1}^t E(t-u) du \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{3n}(t) = & v_1 \int_0^{t_1} E \left\{ \int_0^{t_1} \frac{ds}{a_\sigma(v_1 s)} + \int_{t_1}^{t_2} \frac{ds}{a_\sigma(\epsilon_1)} \right. \\ & \left. + \int_{t_2}^t \frac{ds}{a_\sigma(\epsilon_1 + v_2(t_3 - s))} \right\} du \\ & - v_2 \int_{t_1}^t E \left\{ \int_{t_1}^t \frac{ds}{a_\sigma(\epsilon_1 + v_2(t_3 - s))} \right\} du \end{aligned} \quad (11)$$

式(10)、(11)の右辺を 0 として得られる t の解が t_3 となる。

t_3 以降すなわち遅延弾性回復過程におけるひずみについて考える。応力規定の線形重ね合わせ式は、 $J(t)$

をクリープコンプライアンスとすると、次式で与えられる。

$$\epsilon(t) = \int_0^t J(t-u) \frac{d\sigma}{du} du \quad (12)$$

上式に式(6)、(8)、(10)を代入すると、次式となる。

$$\begin{aligned} \epsilon(t) = & v_1 \int_0^{t_1} J(t-u) E(u) du \\ & - v_1 \int_{t_1}^{t_2} J(t-u) E(u - t_1) du \\ & - v_2 \int_{t_2}^t J(t-u) E(u - t_2) du \end{aligned} \quad (13)$$

上式を計算するには、 $E(t)$ と $J(t)$ の両粘弾性関数を必要とするが、両関数の間に次の関係がある。

$$\int_0^t E(u) J(t-u) du = t \quad (14)$$

したがって、両関数のいずれか片方が既知であれば、式(14)より他方を求めることができるので、式(13)を $J(t)$ あるいは $E(t)$ のみで記述することができる。

非線形の場合、式(12)に対応する Schapery の一般的な重ね合わせ式は、次式で与えられる⁹⁾。

$$\epsilon(t) = g_1(\sigma) \int_0^t J(\phi - \phi') \frac{d[g_2\{\sigma(u)\} \sigma(u)]}{du} du \quad (15)$$

$$\phi = \int_0^t \frac{ds}{a_\sigma[\sigma(s)]}, \quad \phi' = \int_0^u \frac{ds}{a_\sigma[\sigma(s)]} \quad (16)$$

g_1, g_2, a_σ はいずれも線形のボルツマン重ね合わせ式を非線形化する σ の関数である。しかし、式(15)が式(1)の逆変換式になるとは限らない¹⁰⁾。したがって、式(13)のような t_3 以降のひずみを予測する式は、Schapery の非線形理論では得られない。

2.2 線形べき法則体の除重弾性回復

$E(t)$ が次式で与えられる線形べき法則体の弾性回復挙動について考える。

$$E(t) = E_1 \left(-\frac{t}{t_0} \right)^{-\beta} \quad (17)$$

上式で t_0 は、 E_1 に通常の弾性率の次元を与えるために導入した基準時間である。ただし、今後簡単化のため $t_0 = 1 \text{ sec}$ とし省略する。 E_1, β は材料によって定まる定数である。 β は応力緩和の速度の大小を表わす目安となり、 β が小さい材料はより弾性的で応力緩和の速度は小さい。一般に $\beta = 0$ は純弾性固体、 $\beta = 1$ は純粘性流体を表わすから、 β の取り得る範囲は、 $0 \leq \beta \leq 1$ と考えられる¹⁰⁾。高分子固体の $E(t)$ がべき法則体に近似されることは多い^{10, 19)~21)}。 t_3 は式(10)の右辺を 0 に等しくおくことにより、次の超越方程式の解として与えられる。

$$[t^{1-\beta} - (t-t_1)^{1-\beta}] - r(t-t_2)^{1-\beta} = 0 \quad \dots\dots\dots(18)$$

特に、荷重後直ちに除重する場合 ($t_r=0$) には、 $t_1=t_2$ として上式を解くと、

$$t_2|_{t_r=0} = \frac{(1+r)^p}{(1+r)^p - 1} t_1 \quad \dots\dots\dots(19)$$

となる。ただし、 $p=1/(1-\beta)$ である。上式より t_2 は t_1 に比例し、 E_1 に依らず β にのみ依存する。また、 e_1 , $U.E.R.$ は次のようになる。

$$e_1|_{t_r=0} = \frac{v_2 t_1}{(1+r)^p - 1} \quad \dots\dots\dots(20)$$

$$U.E.R.|_{t_r=0} = \frac{r}{(1+r)^p - 1} \quad \dots\dots\dots(21)$$

$U.E.R.$ は t_1 すなわち全ひずみ e_1 に依らず一定となる。 $t_r=0$ および $r=1$ の場合には、

$$U.E.R.|_{t_r=0, r=1} = \frac{1}{2^p - 1} \quad \dots\dots\dots(22)$$

となり、 $U.E.R.$ は ひずみ速度 v_1 にも依存しなくなる。

式(22)を β で微分すると、

$$\frac{\partial}{\partial \beta} (U.E.R.|_{t_r=0}) = -\frac{r(1+r)^p \ln(1+r)}{(1-\beta)^2 [(1+r)^p - 1]^2} < 0 \quad \dots\dots\dots(23)$$

となり、 β の大きい材料ほど $U.E.R.|_{t_r=0}$ は小さくなる。

式(18)で $t_2=t_3-t_1$ とおくと次式を得る。

$$t_r \left(1 + \frac{t_2+t_1}{t_r}\right)^{1-\beta} - t_r^{1-\beta} \left(1 + \frac{t_1}{t_r}\right)^{1-\beta} = r t_2^{1-\beta} \quad \dots\dots\dots(24)$$

上式左辺を級数展開し、 t_r が t_1 , t_2 に比べて十分に大きいと仮定して、上式を t_2 について解くと、

$$t_2 \div \left(\frac{1-\beta}{r} t_r t_1\right)^{\frac{1}{1-\beta}} \quad \dots\dots\dots(25)$$

$$U.E.R. \div \left[(1-\beta) \left(r \frac{t_1}{t_r}\right)^{\beta}\right]^{\frac{1}{1-\beta}} \quad \dots\dots\dots(26)$$

を得る。粘弾性的べき法則体では $0 < \beta < 1$ であるから、 t_r が十分に大きいと上式から $U.E.R.$ は t_1 すなわち e_1 の増加関数となり、 t_r の減少関数となることがわかる。

式(26)を β について微分すると、次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} (U.E.R.|_{t_r, t_1, t_2}) \\ = \frac{U.E.R.}{(1-\beta)^2} \left\{ \ln \left[\frac{r t_1}{t_r (1-\beta)} \right] - 1 \right\} \quad \dots\dots\dots(27) \end{aligned}$$

$r \leq 1$ なら上式は負となるから、 β の大きい材料ほど $U.E.R.$ は小さくなる。

線形べき法則粘弾性体の緩和時間 τ の分布関数 (緩和

スペクトル) $H(\ln \tau)$ の厳密解は、

$$H(\ln \tau) = \frac{E_1}{\Gamma(\beta)} \tau^{-\beta} \quad \dots\dots\dots(28)$$

で与えられる²³⁾。すなわち $\log H$ は $\log \tau$ に対し勾配 $-\beta$ のくさび型を示す。

式(28)を β で微分すると、次式となる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial H(\ln \tau)}{\partial \beta} = \frac{E_1 \tau^{-\beta}}{\Gamma(\beta)} \left[\ln \frac{\tau}{\beta} + \frac{1}{2\beta} \right. \\ \left. + 2 \int_0^{\infty} \frac{x}{(x^2 + \beta^2)(e^{2\pi x} - 1)} dx \right] \quad \dots\dots\dots(29) \end{aligned}$$

$0 < \beta < 1$ であるから、 $\tau \geq 1$ の領域で上式右辺は正となる。すなわち、 $H(\ln \tau)$ は β の増加関数となる。したがって、異なる線形べき法則粘弾性体の $\log H$ を比較するとき、 E_1 が等しいか大きければ β の大きな材料ほど $\tau \geq 1$ の領域でくさびの高さは常に大きくなる。 E_1 は $U.E.R.$ に寄与しないから、 $\tau \geq 1$ の領域で $\log H$ が高く、くさびの傾斜が急な材料の $U.E.R.$ は小さくなるといえる。

式(18)をレギュラ フォル法²⁴⁾で解いて、 $U.E.R.$ を求めた例を図2に示す。ただし、 $r=0.1$ とし、 β の値

図2 線形べき法則体の徐重弾性回復率

0.103, 0.091 はそれぞれ既報¹⁰⁾の高密度、低密度ポリエチレンに対する値である。すなわち、 β の値のみ非線形挙動を示すポリエチレンの値を採用し、ひずみ5%まで線形とみなし計算した。図の結果は前述の解析結果と定性的に一致している。すなわち、 $t_r=0$ の場合の $U.E.R.$ は e_1 の大きさに依らず一定である。また、 $t_r > 0$ に対する $U.E.R.$ は e_1 の増加および t_r の減少とともに大きくなっている。さらに、 β の小さい線形べき法則体の $U.E.R.$ は、 β の大きい線形べき法則体の $U.E.R.$ より大きくなっている。

2.3 線形べき法則体の遅延弾性回復挙動

$E(t)$ が式(17)で与えられる線形べき法則体に対する式(12)の解は、

$$J(t) = \frac{\sin \beta \pi}{E_1 \beta \pi} t^\beta \quad \dots\dots\dots(30)$$

である。式(13), (17), (30)より遅延弾性回復過程のひずみは,

$$\begin{aligned} \epsilon(t') = & \frac{\sin \beta \pi}{\beta \pi} \left\{ v_1 t_3 \int_0^1 \left[\left(1 + \frac{t'}{t_3} \right) \frac{1}{u} - 1 \right]^\beta du \right. \\ & - v_1 (t_3 - t_1) \int_0^1 \left[\left(1 + \frac{t'}{t_3 - t_1} \right) \frac{1}{u} - 1 \right]^\beta du \\ & \left. - v_2 (t_3 - t_2) \int_0^1 \left[\left(1 + \frac{t'}{t_3 - t_2} \right) \frac{1}{u} - 1 \right]^\beta du \right\} \\ & \dots (31) \end{aligned}$$

となる。ただし、上式の時間原点を t_3 に移動し、 $t' = t - t_3$ である。 $\epsilon(t')$ は ϵ_0 と同様に E_1 に依存しない。式(31)の数値計算例を図3~5に示す。ただし、 $v_1 = 1/60$ (1/sec), $v_2 = 1/600$ (1/sec) とし、 β の値は図2

図3 線形べき法則体の遅延弾性回復曲線の β 依存性

の計算に用いた値と同一にした。図3は $t_1 = 3$ sec, $t_r = 2$ hr として、 $\epsilon(t')$ の β 依存性をはっきりさせるため $\beta = 0.08$ の計算結果を付け加えた。前の小節で述べたように β の小さい線形べき法則体の $U.E.R.$ は大きい、その後の回復速度はむしろ β の小さい方が低下することが図からわかる。図4は $t_r = 2$ hr と固定し、 $\epsilon(t')$ の

図4 線形べき法則体の遅延弾性回復曲線の ϵ_1 依存性

ϵ_1 依存性を示したものである。図より ϵ_1 が增大すると遅延回復速度は、上昇することがわかる。図5は $\epsilon_1 = 5$

図5 線形べき法則体の遅延弾性回復曲線の t_r 依存性

% として、 $\epsilon(t')$ の t_r 依存性を示したものである。図より $t_r = 0$ の曲線は急速に0に収束するのにに対し、 $t_r = 0.5$ hr になると急激に回復量は減少するが、その回復速度は上昇することがわかる。また、 $t_r \geq 0.5$ hr の領域で t_r を増しても回復量の減少および回復速度の変化は僅小であることがわかる。

遅延弾性回復率 $D.E.R.$ を次式で定義する。

$$\begin{aligned} D.E.R. = & \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0 - \epsilon(t')}{\epsilon_1} \times 100 = \frac{\epsilon_d}{\epsilon_1} \times 100 \\ = & \frac{v_1 t_1 - v_2 (t_3 - t_2) - \epsilon(t')}{\epsilon_1} \times 100 \dots (32) \end{aligned}$$

$t' = 10\,000$ sec での $D.E.R.$ を図6に示す。 $t_r = 0$ での

図6 線形べき法則体の遅延弾性回復率

$D.E.R.$ は、 $U.E.R.$ と同様に ϵ_1 依存性を示さず一定である。 $t_r > 0$ での $D.E.R.$ は ϵ_1 の増加および t_r の減少とともに減少している。また、 β の大きな線形べき法則体の $D.E.R.$ は $U.E.R.$ と逆に大きくなっている。 $t' = 10\,000$ sec における全弾性回復率 $T.E.R. = U.E.R. + D.E.R.$ は ϵ_1 によらず一定となった。 $T.E.R.$

の t_r 依存性を図7に示す。T.E.R. は t_r に対し指数関数的に減少し、 β の大きな線形べき法則体のその減少傾向は著しいことがわかる。

図7 線形べき法則体の全弾性回復率

2.4 指数型非線形べき法則体の除重弾性回復

一般に線形粘弾性現象理論の適用範囲は狭いので、前節までの解析結果は定量的にはもちろん、定性的にも実際の挙動と異なるものと考えられる。

これまで、我々はポリエチレンの種々の一軸伸長粘弾性挙動が式(1)で近似的に記述されることを示してきた。その際 a_e の実験式として次式を採用してきた^{10)~12)}。

$$a_e = 1 \quad \begin{matrix} \epsilon \leq \epsilon_0 \\ \epsilon > \epsilon_0 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \dots\dots\dots(33) \\ \exp[-\alpha(\epsilon - \epsilon_0)] \end{matrix}$$

上式で ϵ_0 は線形限界ひずみであり、 α は定数で非線形性の目安となり、 α の値が大きい材料ほど強い非線形性を示す。 α を非線形度と呼ぶことにする。また、 a_e が上式で与えられるべき法則体を指数型非線形べき法則体と名付ける。いま、計算の便宜上 ϵ_0 が十分小さく $\epsilon_0 \div 0$ と近似し、式(1)の適用可能な $\epsilon(t)$ の全域に対し a_e は指数関数のみで表わされると仮定し、 t_s を求める方程式を式(11)より導くと次式を得る。

$$\int_0^{t_s} \left[1 + \frac{1}{r} + \alpha v t_r - \frac{1}{r} \exp(-\alpha v t_r) - \exp(-\alpha v u) \right]^{\beta} du - r^{1+\beta} \exp(\alpha \beta v t_r) \int_0^{t_s} [\exp(\alpha v u) - 1]^{-\beta} du = 0 \quad \dots\dots(34)$$

ただし、時間原点を t_s に移動し $t'' = t - t_s$ である。上式の解 t_s'' より $t_s = t_s'' + t_s$ を得る。

超越方程式(34)の数値解を、電子計算機 FACOM 230-28 (福井大学) を用いレギュラ フォルシ法で求め、その結果を式(4)に代入して求めた U.E.R. を図8に示す。

図8 非線形べき法則体の除重弾性回復率

す。ただし、 v_1, v_2 の値は図3の値と同一にし、 α, β の値は既報¹⁰⁾のポリエチレンに対する値を採用した(表2参照)。 $t_r = 0$ での U.E.R. は線形の場合と異なり、 ϵ_1 の増加とともに減少している。この ϵ_1 依存性は、非線形度 α の大きいべき法則体の方が著しい。 $t_r > 0$ での U.E.R. は $\epsilon_1 = 2 \sim 3\%$ で最大値を持つ上に凸型の曲線となり、線形の結果すなわち図2の曲線のように ϵ_1 に対し単調に増加していない。また、 α の大きい、すなわち非線形性の強いべき法則体の U.E.R. は、線形べき法則体の U.E.R. と比較して著しく低下している。以上の結果より非線形度 α の導入は、線形の U.E.R. を低下させる効果があり、 ϵ_1 が大きくなるとその効果が増し、U.E.R. 曲線の形状を図から図8のように変形させることがわかる。

3. 実験

3.1 試料

低密度ポリエチレン Yukalon K-3212 (三菱油化製) と高密度ポリエチレン Hizex 5000-S (三井石油化学製) の2種を原試料とした。原試料ペレットを熱プレス機でフィルム状に成形した。表1に示す試料フィルムの作製

表1 試料フィルムの作成条件

試料	Hizex 5000-S	Yukalon K-3212
熔融条件	180℃で10 min	140℃で10 min
固化条件	125℃で1 hr	105℃で1 hr
冷却条件	室温まで自然冷却	左に同じ
熱処理条件	125℃で2 hr	105℃で2 hr

条件は、既報^{10)~12), 24)}の作製条件と同一である。既報²⁴⁾で得た試料の密度と結晶化度(密度法より算出)を、参考のため表2に示す。また、実験式定数 $E_1, \beta, \alpha, \epsilon_0$ は、既報¹⁰⁾の応力緩和実験から定めたもので表2に示す。定数 α, β の値は前章の計算に用いた。Hizex の α, β はともに Yukalon の α, β より大きい。すなわち、Hizex の方が非線形性が強く、応力緩和の速度が大きい。

表2 試料の密度、結晶化度、実験式の定数

試料	Hizex 5000-S	Yukalon K-3212
密度(g/cm ³)	0.969	0.922
結晶化度(%)	89.7	66.2
E_1 (dyne/cm ²)	1.237×10^{10}	2.281×10^9
β	0.103	0.091
α	209.9	115.6
ε_0	0.003	0.01

3.2 方法

試料を長さ10cm, 幅1cmの短ざく状に切り, チャック間距離を5cmとし, インストロン引張試験機(MODEL TM-M)を用いた。荷重と除重時のクロスヘッドの速度は, それぞれ $V_1=5\text{cm/min}$, $V_2=0.5\text{cm/min}$ とした。 V_1 , V_2 をひずみ速度に換算すると, $v_1=1/60$ (1/sec), $v_2=1/600$ (1/sec) となり, この v_1 , v_2 を前章の計算で用いている。定ひずみ保持時間 t_r は0, 0.5, 1, 2hrの4段階にした。遅延弾性回復時の変形測定は, つぎのとおり行った。試験機の記録計に付属しているマイクロスイッチを上限荷重1g, 下限荷重0gに設定しておく。最初, 除重によって下限荷重に達すると, クロスヘッドが停止し, 試料はひずみ ε_2 に保持され収縮応力が生じ荷重が増加する。この増加荷重が上限値に達するとスイッチが作用しクロスヘッドが V_2 で上昇し, 荷重が減少し下限値に達すると再びクロスヘッドは停止する。以下, この過程が繰返し行われ, クロスヘッドの変位を差動変圧器で検出し, その出力を増幅して別のペン書きレコーダに記録させる。スイッチを正確に動作させるため, V_2 すなわち v_2 を小さくした。測定は20°C, 65% RHの恒温恒湿下で行った。

4. 実験結果および考察

図9に $U.E.R.$ を示す。両試料ともその $U.E.R.$ は ε_1 の増加に対し減少しており, その減少傾向は $t_r=0$

図9 ポリエチレンの徐重弾性回復率

の場合著しい。 t_r が0から0.5hrに増加すると $U.E.$

$R.$ は急激に低下するが, 0.5hr以上に t_r が増しても $U.E.R.$ の低下はわずかである。 α および β の値がともに小さな Yukalon の $U.E.R.$ は, Hizex の $U.E.R.$ と比べて大きく, また $U.E.R.$ の ε_1 依存性も弱い。これらの傾向は, 図中点線で示した非線形べき法則体模型に対する計算結果と定性的に類似している。実測曲線はすべて計算曲線より低く, その差は非線形性の強い Hizex の方が大きい。これらの理由を次のように考察する。計算で非線形化関数 $a_\varepsilon(\varepsilon)$ は, 荷重状態から除重状態に移っても可逆的に変化し, ひずみ履歴に依らずそのときのひずみの大きさで定まるものとした。しかし, 実際には荷重および応力緩和過程で除重後十分時間が経過しても回復しない変形, すなわち塑性変形を生じ, そのため除重過程の $a_\varepsilon(\varepsilon)$ は荷重過程の $a_\varepsilon(\varepsilon)$ と一致せず¹²⁾, 実測された $U.E.R.$ が計算値よりも低下するものと考えられる。また, 塑性変形の大きい Hizex では, この効果が強く現われるものと考えられる¹²⁾。

$t_r=2\text{hr}$ の遅延回復挙動を図10に示す。 ε_1 が大きく

図10 ポリエチレンの遅延弾性回復曲線の ε_1 依存性

なると, 遅延回復速度は大きくなり, その傾向は Yukalon の曲線で著しい。この ε_1 依存性は, 図4の線形べき法則模型に対する計算曲線と定性的に一致している。しかし, β の小さい Yukalon の遅延回復速度が, β の大きい Hizex の回復速度より大きくなっている。一方, 図3の線形べき法則体に対する計算曲線の回復速度は, β の大きい模型ほど大きく, 実験結果と一致しない。非線形模型に対して, 遅延弾性回復挙動を計算することはできないので, この矛盾を明確に説明することはできない。前述したように, 非線形度 α の導入は線形模型の除重弾性回復挙動を低下させる効果があった。また, α が大きいほどその影響が強く現われた。これと類似の考察により, 次のような推論は可能のように思われ

る。非線形性を示すポリエチレンの遅延弾性回復挙動は、線形理論の予測値より減少するであろう。 α の大きな Hizex の場合、その減少の割合が著しく、そのため α の小さな Yukalon よりも回復速度が低下するものと思われる。また、前述の荷重および応力緩和過程で生ずる塑性変形も、遅延弾性回復を減少させる効果があるものと考えられる。

図11に Hizex の遅延弾性回復挙動の t_r 依存性の一例を示す。 t_r が0から0.5 hr と増加すると、急速に回

図11 高密度ポリエチレンの遅延弾性回復曲線の t_r 依存性

復速度は上昇する。しかし、 t_r をさらに増加させても、回復量の減少はわずかであり、回復速度はほとんど変化していない。これらの傾向は、図5の線形計算曲線と類似している。しかし、定量的に見ると実測曲線は、計算曲線と比較してきわめて緩やかに回復している。

図12に除重が終了して2 hr 経過後の $D.E.R.$ の ϵ_1 依存性を示す。 $t_r=0$ では ϵ_1 の増大とともに $D.E.R.$

図12 ポリエチレンの遅延弾性回復率

は増加している。その依存性は非線形性の強い Hizex において顕著である。 $t_r > 0$ の場合、 $D.E.R.$ は ϵ_1 および t_r にほとんど依存していない。また β の小さい Yukalon の $D.E.R.$ が Hizex の $D.E.R.$ より高く

なっている。これらの結果は、図6の線形計算結果と一致していない。これらの不一致も、やはり非線形性に起因するものと考えられる。

図13に $T.E.R.$ の t_r 依存性を示す。 $T.E.R.$ は t_r に対し指数関数的に減少している。線形計算の結果と異

図13 ポリエチレンの全弾性回復率

なり、 $T.E.R.$ は ϵ_1 依存性を示し、非線形性の強い Hizex でその傾向が著しく、また回復性も Yukalon と比較して低下している。

5. 結 言

除重弾性回復は応力緩和速度の小さい、すなわちより弾性的で、非線形性の弱い材料ほど大きいことが明らかとなった。本報で用いた模型および非線形理論はきわめて単純なもので、必ずしも他の材料に適用できるものとは限らない。しかし、上記の結論は、きわめて常識的であり模型理論によらず普遍性を持っているように思われる。

一方、遅延弾性回復は、材料の非線形性が大きく影響し線形理論で予測し得ないものがあり、非線形粘弾性現象論の今後の進展が望まれる。

なお、本論文の一部は第7回繊維工学研究討論会で発表した。また、本研究は財団法人繊維工業研究協会の助成によるところが多く、感謝の意を表します。最後に本研究の実験に助力された崎田修君に感謝いたします。

文 献

- 1) G. Susich and S. Baker; Text. Res. J., 21, 482 (1951)
- 2) R. Meredith; J. Text. Inst., 36, T147 (1945)
- 3) L. F. Beste and R. M. Hoffman; Text. Res. J., 20, 441 (1950)
- 4) J. C. Guthrie and S. Norman; J. Text. Inst., 52, T503 (1961)
- 5) J. C. Guthrie and J. Wibberley; J. Text. Inst., 56, T97 (1965)
- 6) D. W. Hadley; J. Text. Inst., 60, T301, T312 (1969)
- 7) A. J. Staverman and F. Schwarzl; "Die Physik der Hochpolymeren" Bd. IV (H. A. Stuart ed.), p. 20, Springer-Verlag, Berlin (1956)
- 8) F. J. Lockett; "Nonlinear Viscoelastic Solids", Academic Press, London (1972)
- 9) R. A. Schapery; Polymer Eng. Sci., 9, 295 (1969)

- 10) 山口拓治, 柳川昭明, 木村 博, 川端季雄, 河合弘迪: 材料, **22**, 454 (1973)
 - 11) 山口拓治, 柳川昭明, 木村 博: 織学誌, **32**, T227 (1976)
 - 12) 山口拓治, 笠嶋文夫, 柳川昭明, 木村 博: 織学誌, **32**, T237 (1976)
 - 13) 山口拓治, 柳川昭明, 木村 博: 福大工織研報告, **14**, 79 (1977), **15**, 9 (1978)
 - 14) 山口拓治, 笠嶋文夫, 柳川昭明, 木村 博: 日本レオロジー学会誌; **4**, 72 (1976)
 - 15) W. E. Morton and J. W. Hearle: "Physical Properties of Textile Fibers", p. 322, Herneman, London (1975)
 - 16) B. C. Goswami, J. G. Martindale and F. L. Scardimo: "Textile Yarns Technology, Structure, & Applications", p. 143, Wiley-Interscience, New York (1977)
 - 17) 山口拓治: 日本レオロジー学会誌, **7**, 92 (1979)
 - 18) A. C. Pipkin: "Lectures on Viscoelasticity Theory", p. 57, Springer-Verlag, New York (1972)
 - 19) R. Meredith; J. Text. Inst., **43**, T87 (1954)
 - 20) P. G. Nutting; J. Franklin Inst., **6**, 235, 513 (1943)
 - 21) T. L. Smith; Trans. Soc. Rheol., **6**, 61 (1962)
 - 22) 小野木重治: "レオロジー要論", p. 116, 槇書店, 東京 (1967)
 - 23) 吉沢 正: 岩波講座 基礎工学4 "数値解析Ⅱ", p. 178, 岩波書店, 東京 (1968)
 - 24) 山口拓治, 高橋哲夫, 柳川昭明, 木村里雄: 織学誌, **27**, 65 (1971)
-