

## 高分子材料の応力・ひずみ挙動における時間-温度換算特性\*

廣江 哲幸<sup>\*1</sup>, 松尾 日出男<sup>\*2</sup>  
藤原 和人<sup>\*1</sup>, 津田 康紀<sup>\*3</sup>Time-Temperature Equivalence for the Stress-Strain Behavior  
of High Density Solid PolymersTetsuyuki HIROE, Hideo MATSUO,  
Kazuhito FUJIWARA and Yasunori TSUDA

Monotonic compressive loading and relaxation tests are conducted at the strain rates of  $1.1 \times 10^{-1} \sim 1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  and the temperature of 10, 25 and  $40^\circ\text{C}$  for the column specimens of polypropylene and polycarbonate following the previous study for high-density polyethylene. The observed stress-strain responses for the three engineering plastics are simulated successfully using the constitutive model based on overstress. The examination of such stress-strain behavior reveals that the effects of the strain-rates and the temperatures on the rate-dependent deformations are expressed using a unified parameter and that the viscoplastic behavior at one temperature can be related to that at another temperature by a change in the time scale only. This results indicate that the concept of time-temperature equivalence is applicable to these solid polymers within the range of test conditions, and the reconstructed viscoplastic constitutive model with use of the equivalent time has produced the deformation behavior under time-varying temperature conditions demonstratively.

**Key Words:** High Density Polymers, Viscoplastic Deformation, Constitutive Equation, Unified Parameter

## 1. 緒 言

高分子材料の構造材としての用途拡大に伴い信頼性の高い構成式の確立が望まれており、今後、金属材料と同程度の変形解析や強度評価を要求されることも十分に考えられる。このような観点から近年、高分子材料の構成式構築を念頭に置いた応力-ひずみ挙動の計測実験や数値解析も試みられるようになった<sup>(1)-(4)</sup>が、常温域における特異な時間依存変形など高分子材料に特徴的な変形現象<sup>(13)</sup>を精度良くシミュレートするのは容易でなく、研究は緒についた段階と考えられる。そこで著者らは、前報<sup>(10)</sup>で高密度ポリエチレン(PE)を対象として温度とひずみ速度を変えた各種圧縮変形実験を行い、鉄鋼材料で用いた高温非弾性構成式モデル<sup>(5)-(9)</sup>の適用性および温度とひずみ速度効果の関連特性について検討した。本報では、引続き特性の異なるポリプロピレン(PP)とポリカーボネイト(PC)を対象として類似の変形実験と数値シミュレーションを実施し、PEを含めたこれら3種類の代表的エンジニア

リングプラスチックに関する共通特性としての時間-温度換算特性<sup>(11)(12)</sup>について取りまとめた。

## 2. 実験方法

PP, PCの試験片は、PEと同じく市販[PP: グランドポリマー(株), PC: タキロン(株)]の30mmφ丸棒材から軸方向を棒材と合わせて直径20mm, 高さ30mmの円柱形に加工した。加工後の熱処理(PP:  $70^\circ\text{C} \times 4\text{h}$ , PC:  $120^\circ\text{C} \times 4\text{h}$ )については、各材料とも変形実験への影響がほとんどないことを予備試験で確認したので実施しなかった。3材料とも熱可塑性樹脂であるが、ガラス転移温度 $T_g$ の低いPE( $-120^\circ\text{C}$ ), PP( $-10^\circ\text{C}$ )は結晶性であり、非晶性ポリマーPCは $T_g$ が常温より十分高い( $150^\circ\text{C}$ )ことからいずれも構造材として用いられることが多い。実験はコンピュータ制御油圧サーボ試験機(5t)を用い、圧縮ひずみはアクチュエータ間の変位で制御した。また実験中、試験片の温度を一定に保つため試験機に恒温水槽を取付け温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内で保持した。実験は、各材料とも、基本的に5種類のひずみ速度 $1.1 \times 10^{-1} \sim 1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , 3種類の温度10, 25,  $40^\circ\text{C}$ 条件下でひずみ11%(PC), 22%(PE, PP)まで定ひずみ速度試験を行った。また各温度ごとに、任意のひずみ値まで定ひず

\* 原稿受付 1998年1月9日。

<sup>\*1</sup> 正員, 熊本大学工学部(☎ 860-8555 熊本市黒髪2-39-1)。<sup>\*2</sup> 熊本大学工学部。<sup>\*3</sup> 熊本大学大学院。

み速度で圧縮後、ひずみを保持する応力緩和試験も実施した。本報での応力、ひずみは圧縮を正值としており、ひずみは対数ひずみで、ひずみ速度は近似的に最大対数ひずみ値を時間で除した値で表示した。また応力は体積一定を仮定した真応力で表した。試験片はひずみが大きくなると若干樽形状を呈するが、この影響は無視し平均的な応力とひずみで評価を行っている。

### 3. 実験結果

図1は同一の温度、ひずみ速度条件下における3材料の圧縮変形曲線を比較している。PP, PEは比較的類似した応力・ひずみ挙動であるが、PCは変形抵抗が大きく数%ひずみ負荷後に大きく加工軟化し、引続

きの圧縮負荷に不安定傾向を示したため負荷ひずみを他材料の半分としている。各材料とも著しいひずみ速度効果があり、図2にPPの例(温度:25°C)を示す。いずれもひずみ速度が大きくなると変形抵抗応力は上昇するが、PPでは高ひずみ速度試験において若干であるが一時的な加工軟化が生じていることがわかる。また各材料とも大きな温度効果があり、図3にPCの例(ひずみ速度:  $1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )を示す。いずれもひずみ速度効果と類似した傾向の応力-ひずみ曲線となり、PCではひずみ0.05~0.06までは温度効果がほとんどなく、その後温度効果現象の出現とともに顕著な加工軟化が発生しているなどの特徴がある。

各温度における応力緩和試験では、定ひずみ速度圧縮実験で比較的単調に応力漸増する応力-ひずみ曲線

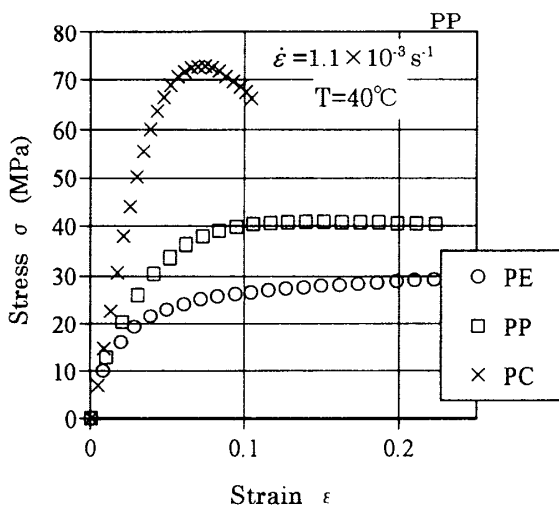


Fig. 1 Comparison of compressive stress-strain curves for three kinds of tested polymers

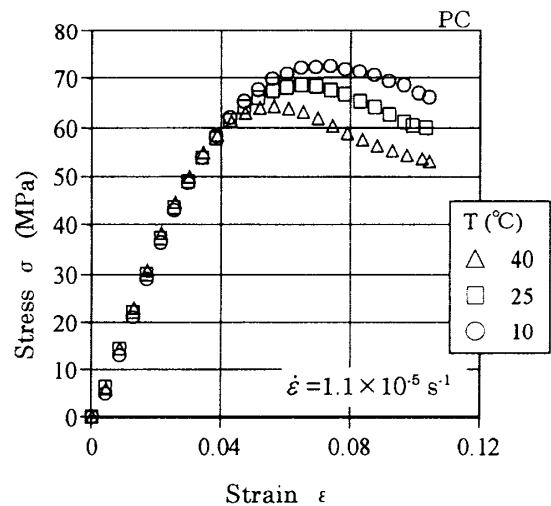


Fig. 3 The effect of temperature on compressive loading tests (polycarbonate, strain rate:  $1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )

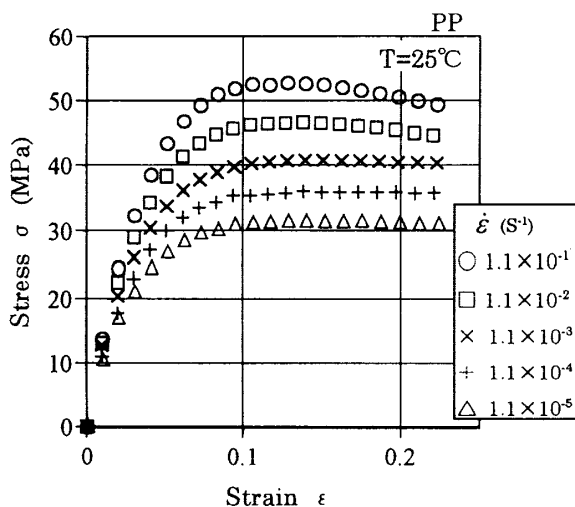


Fig. 2 The effect of strain-rate on compressive loading tests (polypropylene, 25°C)

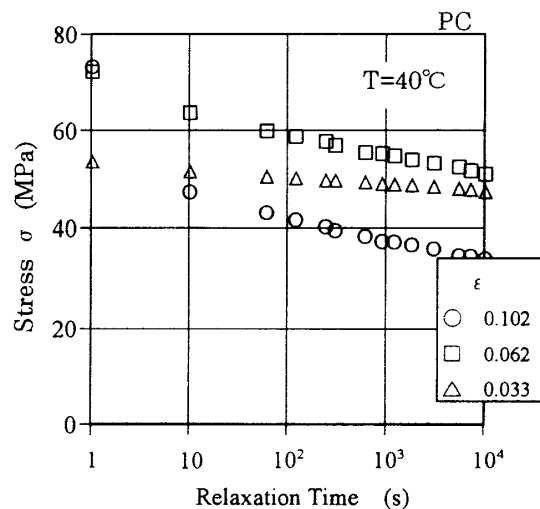


Fig. 4 Stress relaxation test results (polycarbonate, 40°C)

を示す PE, PP については最大ひずみ値でひずみ保持し、応力に顕著な増減がある PC は各ひずみ域での応力緩和特性を正確に知るために 3 種類のひずみ値で実験した。図 4 に PC の試験結果例(40°C)を示す。これからピーク応力に対応するひずみ 0.062 での緩和応力が前後のひずみ保持の緩和応力より高い値となることがわかる。本研究では応力緩和の時間的变化は  $10^4$  s までしか計測していないが緩和速度は漸減しており、別途実施した  $10^7$  s までの長時間緩和試験<sup>(13)</sup> ではほぼ停止に近い状態であった。後出する構成式モデルでは各ひずみにおける緩和応力の停止点からなる平衡応力関数(あるいは無限に低速度の応力-ひずみ曲線)の存在を仮定している。本報では長時間の数値シミュレーションは対象としていないことから、 $10^5$  s まで応力緩和曲線を外挿して得た応力値を便宜的にそのひずみの平衡応力値とした。PE, PP の平衡応力関数(ひずみの奇関数)は最大ひずみでの平衡応力点と原点とを通る曲線で、かつ定ひずみ速度圧縮曲線に対して応力方向に相似形であると仮定して設定を行った。また PC では緩和試験を得た三点の平衡応力値と極値等の予想点から最小二乗法を用いて関数設定した。

4. 粘塑性構成式モデルの適用

3 章の実験結果を用い、次式で表される粘塑性構成式モデル<sup>(5)-(10)</sup>を各材料ごとに設定した。[ ] 内は関数の引数を、 $\dot{\cdot}$  は時間  $t$  の微分を示す。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\sigma}/E[T] + X/(E[T] \cdot k[X, \beta[\epsilon, T], T])$$

$$X = \sigma - g[\epsilon, T] \dots\dots\dots(1)$$

$E$ : ヤング率,  $g$ : 平衡応力関数,  $X$ : 過大応力,  $k$ : 粘性関数である。温度変動を考慮する解析の場合、ひ

ずみ  $\epsilon$  は線膨張ひずみ分を除いた機械ひずみである。ただし、ここでは一定温度での実験のみであるため各材料関数は温度の関数としてではなく、便宜的に各温度ごとに設定した。 $g$  関数の設定については 3 章に述べたが、 $k$  関数は式(1)を変形した次式から定ひずみ速度試験データを用いて設定され、その過程で粘性制御関数  $\beta$  も決定される。

$$k = X/\{\dot{\epsilon}(E - d\sigma/d\epsilon)\} \dots\dots\dots(2)$$

$k$  関数設定例として図 5 に PP, 25°C の場合を示す。粘性関数と過大応力の関係ではひずみをパラメータとしていることがわかり、 $\beta$  関数が設定される。これらの材料関数の設定手順は既報<sup>(10)</sup>と同じであり、各材料、各温度で具体的に用いた式、定数値等は省略する。

設定された構成式はいずれも各材料の定ひずみ圧縮実験結果を良好に再現し、応力緩和試験結果も初期の急速緩和域を除きほぼシミュレートできた。またひずみ速度を途中で変動させる圧縮実験については、前報<sup>(10)</sup>で報告したように PE について実施しており、定ひずみ速度実験の各応力・ひずみ曲線への飛び移り挙動を示し、数値解析でも再現させている。図 6 は今回実施した PC, 10°C における数値実験例であり、2 種類の定ひずみ速度圧縮実験結果とそのひずみ速度間を互いに移行するように速度変動させた 2 種類の数値解析結果を示している。

5. 時間-温度換算特性

PE については定ひずみ速度圧縮実験結果を整理してひずみ速度と温度のパラメータが単一化できることを既に述べている<sup>(10)</sup>が、2 章で得られた PP, PC の基

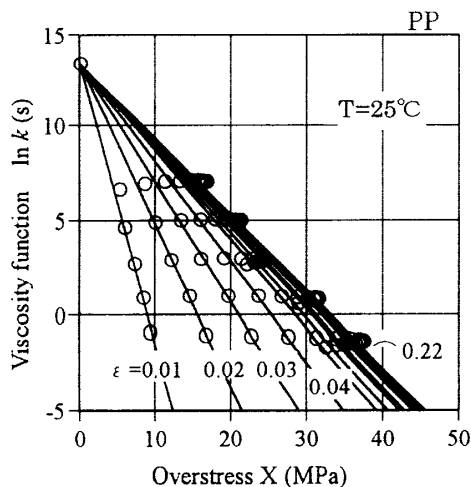


Fig. 5 Example of the viscosity function vs. overstress (polypropylene, 25°C)

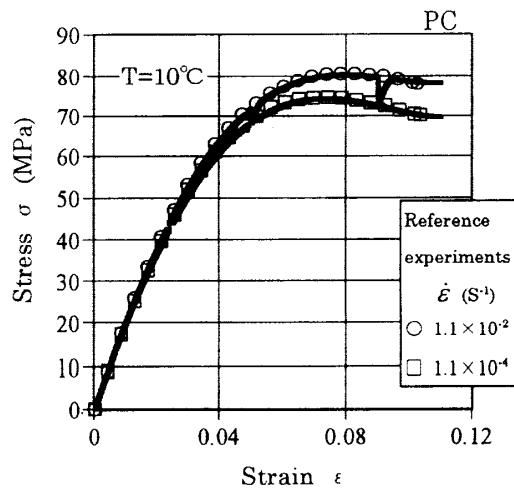


Fig. 6 Numerical results of strain-rate change tests and experimental reference data at the constant strain-rates (polycarbonate, 10°C)

本特性から、3材料に共通の特性として時間と温度に換算特性が存在することが予想される。図7, 8は、各々PP, PCを対象として、15条件下における応力-ひずみ曲線をまとめて示したものである。これらは温度とひずみ速度という全く異なる性質のパラメータを変えて実験した結果であるが、あたかも同一のパラメータを少しずつ変化させた実験結果のように一様・滑らかに変化した類似性の強い曲線群となっている。これら特徴は曲線が互いに交錯しないこと、あるいは座標上の一点を通る曲線は1本であると言い換えることもできる。これはこれらの応力・ひずみ曲線がひずみ速度と温度の2種類のパラメータ以外に一つの統一したパラメータで表される可能性を示している。図9(a)はPPのデータ図7を整理し、ひずみ $\epsilon=0.1$ に

ついて、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ をパラメータとして応力 $\sigma$ と温度 $T$ の関係を示している。これから $\sigma$ をパラメータとした $\dot{\epsilon}$ と $T$ の関係で表してみると図9(b)のようになる。各 $\sigma$ に対する $\log \dot{\epsilon}$ と $T$ はいずれもほぼ直線関係にあり、しかもこの傾き $A$ は他のひずみ値についての同様な整理においても一定であることがわかった。さらに他材料のデータ解析から、この特性は直線の傾き $A$ が材料で異なる [ $A: 0.10(\text{PE}), 0.12(\text{PP}), 0.15(\text{PC})$ ] だけでPE, PP, PCの3種類の高分子材料すべてについて共通であることも判明した。

任意のひずみ $\epsilon_i$ において図9(b)で例示される特性は材料定数 $A$ 、関数 $f[\sigma, \epsilon_i]$ を含む次式で表される。ここで $\cdot$ は時間 $t$ に関する微分を、 $[ ]$ は関数の

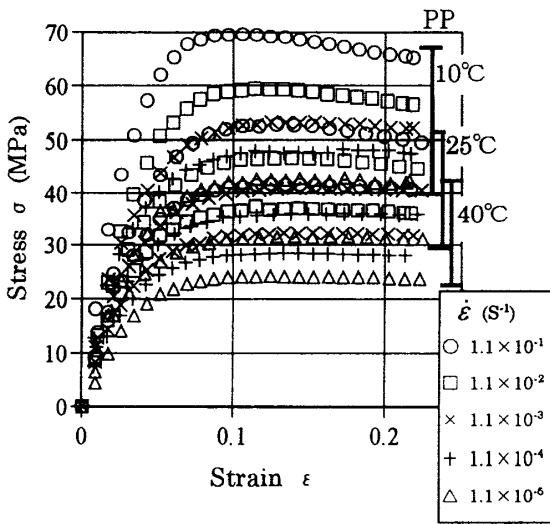
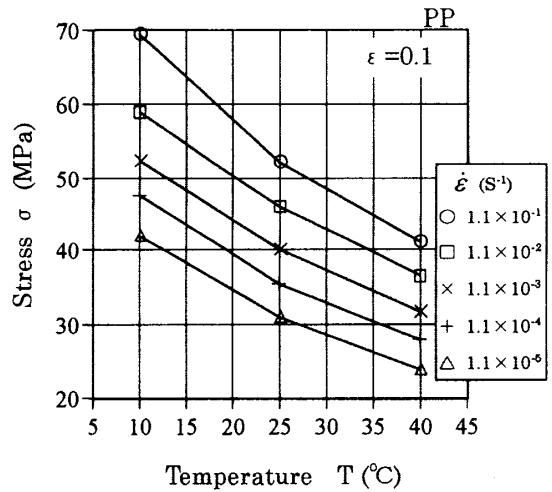


Fig. 7 All the stress-strain curves of compressive loading tests (polypropylene)



(a) Stress vs. temperature obtained by plotting the data of Fig. 7 (polypropylene, strain: 0.1)

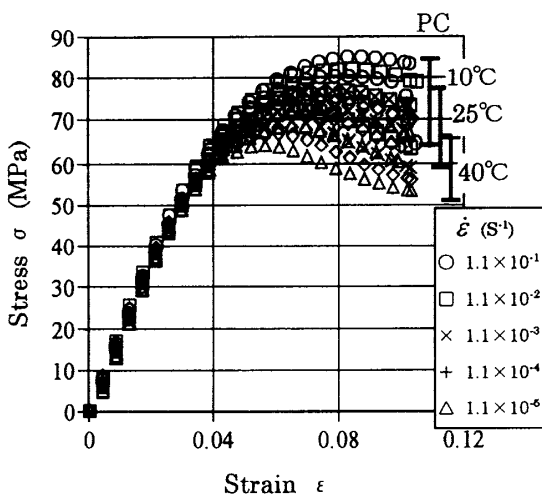
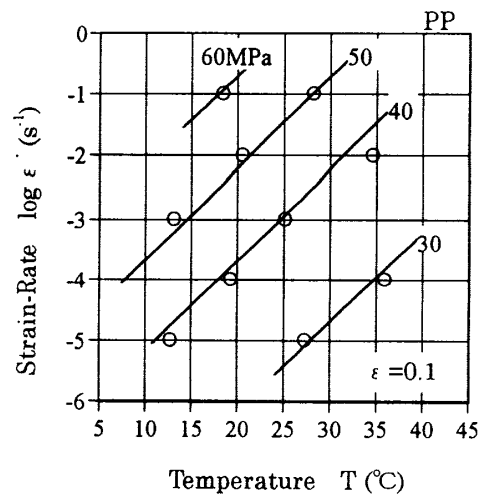


Fig. 8 All the stress-strain curves of compressive loading tests (polycarbonate)



(b) Strain-rate vs. temperature obtained by plotting the data of Fig. 9(a) (polypropylene, strain: 0.1)

Fig. 9

引数を示す。

$$\log \dot{\epsilon} = A \cdot T + f[\sigma, \epsilon_i] \dots\dots\dots (3)$$

ここで10の $f[\sigma, \epsilon_i]$ 乗を $\dot{\epsilon}$ と $T$ の統一パラメータとして $\dot{\epsilon}'[\sigma, \epsilon_i]$ と表示すると式(3)から次式を得る。

$$\dot{\epsilon}' = \dot{\epsilon} / 10^{A \cdot T} \dots\dots\dots (4)$$

ここで $t$ と $T$ は互いに独立としているから次の等価時間 $t'$ を定義すればよいことがわかる。

$$t' = t \cdot 10^{A \cdot T} \dots\dots\dots (5)$$

これはある温度における時間依存挙動を他の温度において時間スケールだけを変化させることで再現できることを示しており、PEでは実験で既に確認<sup>(10)</sup>している。この時間-温度換算特性は高分子溶融物などでよく知られている現象<sup>(11)(12)</sup>であるが、PEに引続き今回PP、PCでも確認されたことになり、代表的エンブラ材料における常用条件下での共通特性として注目される。図10は3材料について最大圧縮ひずみ値での応力緩和実験結果を式(5)の等価時間を用いて図示している。3種類の温度における応力緩和がほぼ同一の曲線で表されており、緩和挙動においても換算特性が概略適用できるものと考えられる。

数値シミュレーションに用いてきた粘塑性構成式(過大応力モデル)を温度変動下の変形解析に適用する場合、式(1)のように各材料関数を温度の関数として設定する必要があったが、時間 $t$ の代わりに等価時間 $t'$ を用いれば基本となる次式を設定するだけでよいことになる。

$$\dot{\epsilon}' = \dot{\sigma}' / E + X / (E \cdot k[X, \beta[\epsilon]]), X = \sigma - g[\epsilon] \dots\dots\dots (6)$$

ただし、ここで $\epsilon$ :機械ひずみ、 $E$ :ヤング率(最低温度での値を使用)、 $g$ :平衡応力関数(最高温度での

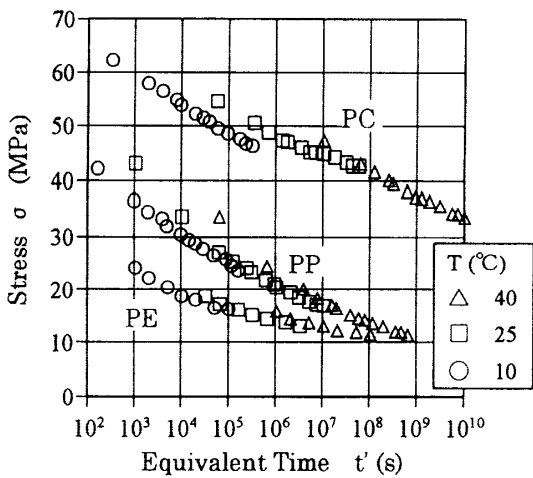
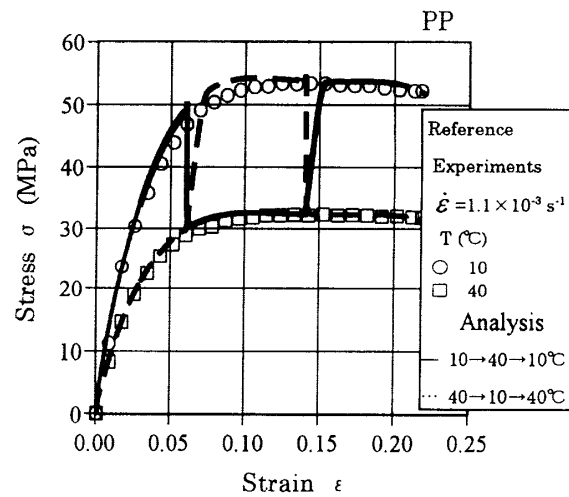
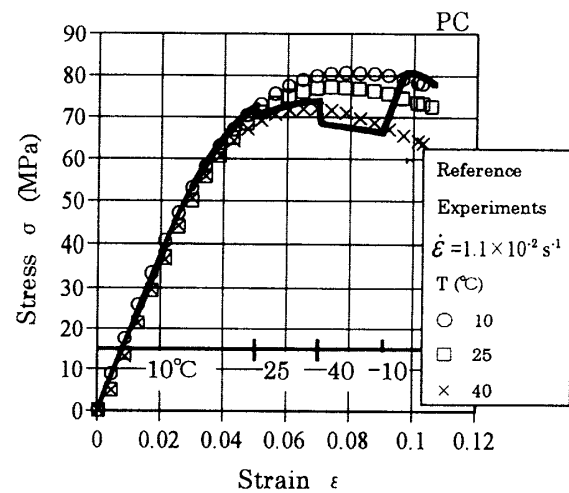


Fig. 10 Stress relaxation curves at the max. strain for three tested polymers represented using the equivalent time [strain: 0.22 (PE, PP), 0.11 (PC)]

関数を使用)、各微分( )は等価時間 $t'$ に関してである。3種の高分子材料に対して構成式を式(6)とした場合の定数、関数を設定し、種々の数値実験を試みた。図11(a)、(b)はそれぞれPP、PCを対象とした複数の温度下での定ひずみ速度圧縮実験結果とその温度間を互いに移行する温度変動条件下での定ひずみ速度圧縮変形の数値シミュレーション解析結果を示している。等価時間 $t'$ を用いる式(6)の構成式設定を行っており、3温度の実験結果をまとめて用いるため温度別に設定したときよりも多少のずれが見られるが、いずれも温度変動後の一定温度変形曲線への飛び移り挙動が得られている。類似の特性は鉄鋼材料の実験でも報告<sup>(9)</sup>している。



(a) Polypropylene



(b) Polycarbonate

Fig. 11 Numerical results of temperature change effect tests and experimental reference data at the constant temperature

## 6. 結 論

3種類の代表的な高分子材料である高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネイトについてひずみ速度と温度をパラメータとする各種圧縮変形実験を実施し、以下の結論を得た。

(1) 3材料に対し温度10~40°C、ひずみ速度 $1.1 \times 10^{-1} \sim 1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の15条件下における11, 22%までの定ひずみ速度圧縮特性および応力緩和特性を把握した。

(2) (1)の変形特性が過大応力に基づく粘塑性構成式モデルを用いて数値シミュレーションできることを確認した。

(3) (1)の特性を与える温度とひずみ速度2種類のパラメータの影響が、互いに換算式によって置換できること、すなわち等価時間の概念を用いることで統一化できることを見出した。

(4) 等価時間に基づく構成式を設定し、温度変動下の変形シミュレーションに適用できることを確認し

た。

## 文 献

- (1) 北川正義・松谷智彦, 材料, **37**-423(1988), 1391-1396.
- (2) 北川正義・森達哉・松谷智彦, 機論, **55**-512, A(1989), 923-929.
- (3) 北川正義・邱建輝・水谷数信, 機論, **58**-548, A(1992), 113-118.
- (4) 北川正義・邱建輝・西田憲一, 材料, **41**-461(1992), 225-231.
- (5) Krempl, E., *J. Mech. Phys. Solids*, **27**(1979), 363-375.
- (6) Cernocky, E. P. and Krempl, E., *J. Mecanique Appliquee*, **5**(1981), 293-321.
- (7) 広江哲幸・猪狩敏秀, 機論, **51**-461, A(1985), 248-253.
- (8) 広江哲幸・中島慶一, 機論, **55**-518, A(1989), 2091-2096.
- (9) Hiroe, T. and Igari, T., *Nucl. Eng. Des.*, **77**(1984), 139.
- (10) 廣江哲幸・松尾日出男・藤原和人・宮田政信・柴田陽介・酒井憲司, 機論, **61**-584, A(1995), 743-749.
- (11) Ward, I. M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*, (1983), 140, John Wiley & Sons Ltd.
- (12) 根元紀夫・高原淳一, 高分子の力学特性, (1996), 46, 共立出版.
- (13) 廣江哲幸・松尾日出男・藤原和人・柴田陽介・酒井憲司・藤野修二, 機講論, No. 97-10(1995-9), 557-558.