

固体高分子材料の繰返し非弾性変形挙動と 修正過大応力モデルのポリエチレンへの適用*

廣江 哲幸^{*1}, 中尾 勇二^{*2}, 松本 伸治^{*3}
藤原 和人^{*1}, 波多 英寛^{*1}

Cyclic Inelastic Deformation Behavior of Solid Polymers and an Application of the Modified Overstress Model to Polyethylene

Tetsuyuki HIROE^{*4}, Yuuji NAKAO, Shinji MATSUMOTO,
Kazuhiro FUJIWARA and Hidehiro HATA

^{*4} Department of Mechanical Engineering, Kumamoto University,
2-39-1 Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto, 860-8555 Japan

Cyclic loading tests were conducted basically under completely reversed strain controlled conditions with a strain rate of $1.1 \times 10^2 \sim 10^4$ and a strain amplitude of 0.1 at 25°C for polyethylene (PE), polypropylene (PP), polycarbonate (PC) and polyphenylene-ether (PPE). The experimental results show that stress-strain hysteresis loops of such solid polymers have a different shape than those of metallic materials. PE, PP and PC have a small acute angle between the tangents to the loading and unloading branches and PPE has a boomerang-like shape. The viscoplastic constitutive model based on overstress (VBO) has been shown to reproduce various experimental hysteresis loops of most metallic materials but the original model is not so flexible enough to represent these shapes of polymeric materials. This paper suggests a modification method, which enable the modeling of hysteresis loops with a cusp applying to simulate the cyclic motion behavior of PE in extensive experiments within the framework of the VBO model.

Key Words: Constitutive Equation, Inelasticity, High Polymer Materials, Polyethylene, Overstress Model, Hysteresis Loop

1. 結 論

固体高分子材料の一般産業用構造部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いる。筆者らは、これまでポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリカーボネート(PC)、ポリフェニレンエーテル(PPE)など代表的構造用高分子材料を対象として各種単調圧縮負荷実験を実施し、負荷反転を考慮しない過大応力モデル構成式⁽¹⁾(初期 VBO: Viscoplasticity Theory Based on Overstress)の適用性と温度・ひずみ速度効果の換算性について知見^{(2),(3)}を得たが、特異な挙動を示す繰返し変形については新しい VBO モデルの開発が必要であった。繰返し負荷を受ける高分子材料の応答が、金属材料のような通常の構造用工業材料の場合とは著しく異なることはこれまでも指摘^{(4),(7)}されてきたが、負荷反転を対象と

している VBO モデル^{(8),(9)}や高分子用に修正したモデル⁽¹⁰⁾を用いても、これまでは数値解析による現象の再現は困難であった。

本研究では、PE, PP, PC, PPE の繰返し変形特性を実験的に把握するとともに、VBO モデルに修正を加えることで PE の繰返し変形特性⁽¹¹⁾を記述することを試みたのでその結果について報告する。

2. 高分子材料の繰返し負荷実験と変形挙動

2-1 実験方法 PE, PP, PC, PPE の供試材はいずれも押出成形された 40mm~60mm 径の市販丸棒材であり、平行部の直径 10mm, 長さ 15mm の平滑形丸棒試験片(全長: 135mm, 径: 30mm, フランジつかみ形式)に切削加工しそのまま試験に供した。別途実施した予備実験で、加工後熱処理の有無と試験片採取方向については変形実験への影響がほとんど見られないことを確認している。PE, PP はガラス転移温度 T_g : -120°C , -10°C の結晶性高分子であり、融解熱量で計測した平均結晶化度はいずれも 65% であった。

* 原稿受付 2004年9月13日。

^{*1} 正員, 熊本大学工学部(☎ 860-8555 熊本市黒髪 2-39-1)。

^{*2} 正員, (株)九州イノアック(☎ 861-1311 菊池市赤星 2000)。

^{*3} 学生員, 熊本大学大学院自然科学研究科。

E-mail: hiroe@gpo.kumamoto-u.ac.jp

PC, PPEは T_g : 150°C, 210°Cの非晶性高分子である。実験はコンピュータ制御 5 t 油圧サーボ試験機を用い、平行間ゲージ長 10mmの変位を試験片にエッジ押付・装着したストレーンゲージ式伸び計で検出・制御した。また試験機に恒温水槽を取り付け、試験片近傍の水温を $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内に保って実験した。本報では、ひずみ ε は対数ひずみで、応力 σ は体積一定の仮定（結晶性の PE, PP での信頼性は不明）の下で真応力表示した。（ここで $\dot{\cdot}$ は時間 t に関する微分を示す。）まず両振り繰返し実験は、ひずみ速度: $\pm 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, ひずみ ± 0.1 の範囲で3サイクルまで実施した。

次に、PE については4本の試験片を用い、ひずみ速度: $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, ひずみ: ± 0.1 の最初の5/4サイクル途中(1/4, 2/4, 3/4, 4/4の各サイクル点)から 10^5 s の応力緩和実験を実施して応力停止点(仮定)を推定する実験を実施した。これは構成式モデル構築

のための基礎データとして用いる。さらに種々のひずみ振幅での特性を把握するために、繰返しひずみの反転ごとにひずみ振幅を 0.02 ずつ漸増させ 0.1 に到達させる実験をひずみ速度 $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で実施した。またひずみをわずかに反転・減少させた後に反転時のひずみを超えて再反転・負荷させる実験(ひずみ履歴: $0 \rightarrow 0.05 \rightarrow 0.025 \rightarrow 1.0$)の実験をひずみ速度 $\pm 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で行った。

2.2 変形挙動 図1(a)~(d)は4種の高分子材料についてひずみ速度: $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ での繰返しひずみ実験における初期3サイクルまでのヒステリシスループを比較している。いずれも鉄鋼・金属材料のような多くの構造材料にみられるような初期荷重曲線を2倍反転したヒステリシス形状ではなく、全般にヒステリシスが尖って細長くなる傾向がある。PE では初期引張荷重曲線が反転後に形を変え、ヒステリシスは細長いラグビーボール型となっている。PP では初期曲

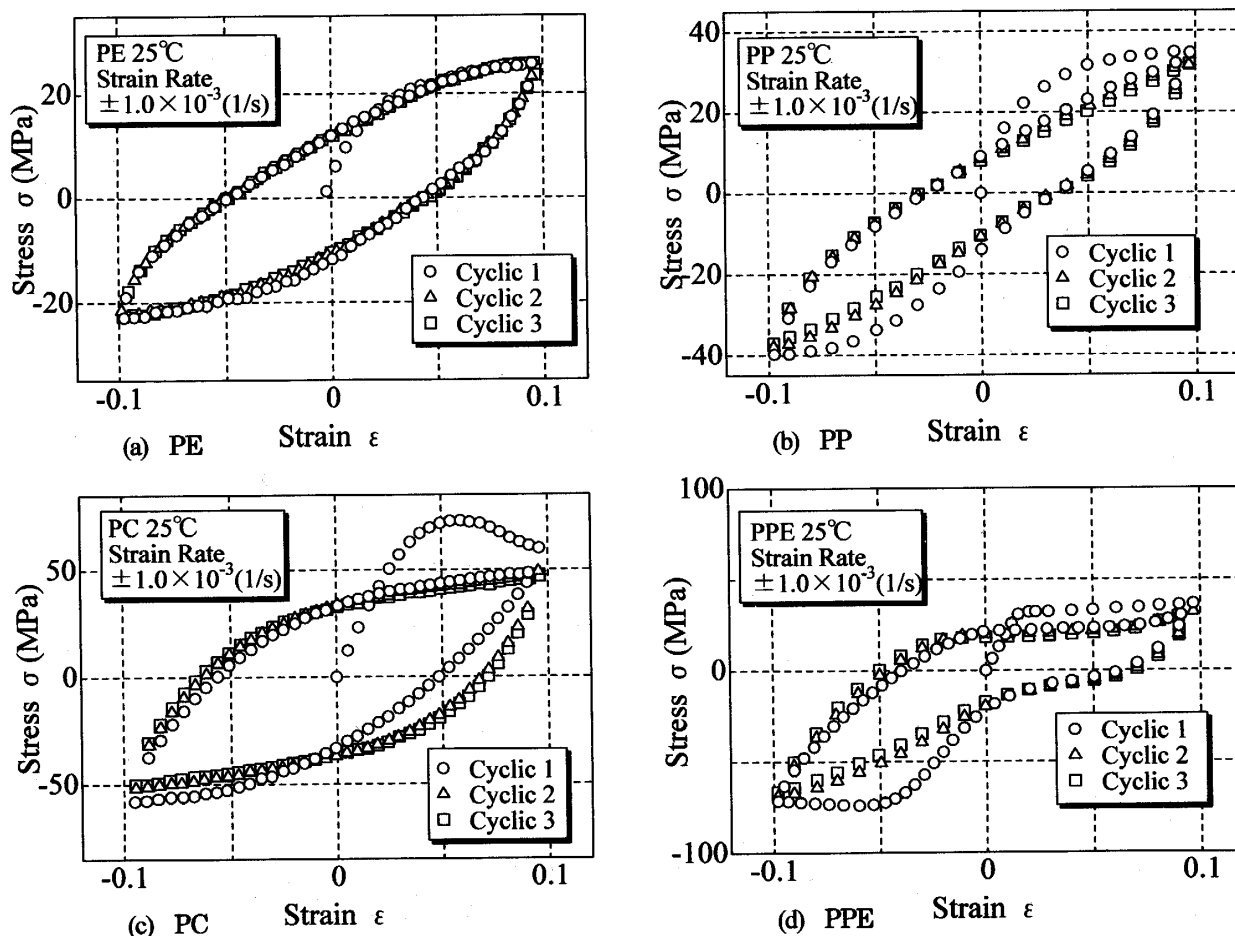


Fig. 1 Experimental hysteresis loops for PE, PP, PC, PPE in initial three cycles of completely reversed cyclic strain tests under a strain rate of $\pm 1.0 \times 10^{-3}$ at 25°C showing unusual shapes of a rugby ball (PE), a propeller (PP), a boomerang (PPE) and a usual shape (PC) quite different from the first quarter cycle.

線からさらに形を変え、中央部が若干くびれたプロペラ型⁹⁾となっている。PC では初期負荷曲線と以後の曲線とに大きな差異があるが、ヒステリシスの形状自体は通常の金属材料に近いことが分かる。PPE は最も特異なヒステリシス形状を示した。引張と圧縮で応答に大きな差異があり、また1サイクルと2サイクル以降とで特に圧縮側で形状が変化した結果、最終的にはブーメラン型のヒステリシスとなっている。PPE については追加実験で圧縮スタートの繰返しやひずみ振幅を変えた実験も実施したが本図と同様な結果を示した。

これらの結果から高分子材料の非弾性変形解析は従来の構成式では対応できないことが明らかとなった。次節では PE を対象として VBO 構成式モデルの適用性について検討する。

3. 過大応力モデルと繰返し負荷応答への適用

3.1 粘塑性構成式 VBO Krempf らによって開発・進化してきた粘塑性構成式の VBO モデルは主として鉄鋼・金属材料の様々な非弾性挙動の記述に成功してきた。高分子材料の特異な挙動に対する修正の提案¹⁰⁾もあるが、本項ではまず通常の VBO モデル^{(8),(9)}の適用について検討する。その単軸型は下記のように3個の微分方程式で表示される。

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}^{el} + \dot{\varepsilon}^{in} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma - g}{Ek[\Gamma]} \dots\dots\dots(1)$$

$$\dot{g} = \bar{\psi}_1 \dot{\sigma} + \bar{\psi} E \left(\dot{\varepsilon}^{in} - \frac{g - f}{\lambda A} |\dot{\varepsilon}^{in}| \right) + (1 - \bar{\psi}_1) \dot{f} \dots\dots\dots(2)$$

$$\dot{f} = \hat{E}_t \dot{\varepsilon}^{in} \dots\dots\dots(3)$$

ここで ε^{el} : 弾性ひずみ, ε^{in} : 非弾性ひずみ, E : ヤング率, k : 粘性関数, f : 移動応力, であり, [] の中は関数の引数を示す。 g : 平衡応力は状態変数であるが他の定数を設定するとき, 近似的に材料関数と仮定して扱うことがある。また次式で表される Γ は過大応力を示す。

$$\Gamma = |\sigma - g| \dots\dots\dots(4)$$

式(3)中の \hat{E}_t は次式で表示され, E_t は最大対象ひずみ域での接線剛性を示す。

$$\hat{E}_t = E_t / (1 - E_t / E) \dots\dots\dots(5)$$

$\bar{\psi}_1 = \bar{\psi}$, ($E_t < \bar{\psi}_1 < E$) は形状関数と呼ばれ弾性・非弾性の遷移域での応力・ひずみ曲線の形状を制

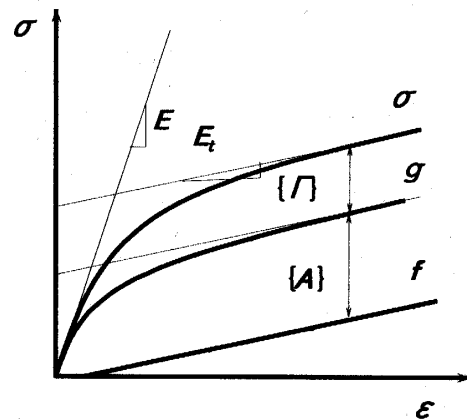


Fig. 2 Schematic showing the elastic constant E and the tangent modulus E_t , and stress contributions of stress σ , the equilibrium stress g and the kinetic stress f for the overstress $\{\Gamma\}$ and the isentropic stress $\{A\}$ in the asymptotic state.

御するが、簡易的に材料定数として扱うことが多く、実験結果との比較による試行錯誤で決定する。 λ も通常は定数で1と置く。また VBO モデルは顕著な漸近特性^{(8),(9)}を持っており、モデルの特徴を理解し、材料定数を決定するのに有用である。まず定ひずみ速度の単調負荷時において非弾性ひずみが大きくなると、次の漸近特性が成立する。ここで { } は漸化状態を表す。

$$\begin{aligned} \{\dot{\sigma}\} &= \{\dot{g}\} = \{\dot{f}\}, \\ \left\{ \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right\} &= \left\{ \frac{dg}{d\varepsilon} \right\} = \left\{ \frac{df}{d\varepsilon} \right\} = E_t \dots\dots\dots(6) \end{aligned}$$

またこのとき

$$\{g - f\} = A \dots\dots\dots(7)$$

が成立し, A は定数として扱える。これらの関係を図示すると図2のようなになる。応力緩和実験中 g が変化しないと仮定して応力停止推定点を g 値とすれば式(2)中の A 値が実験的に設定できることや定ひずみ速度実験で過大応力が一定値に漸近することが分かる。なお 初期の単調負荷実験中の g がひずみ速度値の影響を受けず近似的にひずみの関数として扱えると仮定すれば式(1)を変形して得られる次式より, 定ひずみ速度の応力・ひずみ曲線データから粘性関数 k が実験的に求まる。

$$k = (\sigma - g) / (\dot{\varepsilon}(E - d\sigma / d\varepsilon)) \dots\dots\dots(8)$$

このような近似は、本モデルの前身モデル(1)~(3)が単調負荷を対象とし、 g を材料関数とした式(1)のみで構成され、良好に数値解析できたことに基づいている。

3-2 粘性関数のひずみ依存性の導入と PE への適用

本研究では、第2節で述べたように比較的ヒステリシスの特異性が少ない PE を対象として VBO モデルの適用を検討する。図3は PE のひずみ速度： $\pm 1 \times 10^{-2} s^{-1}$ 、 $\pm 1 \times 10^{-3} s^{-1}$ 、 $\pm 1 \times 10^{-4} s^{-1}$ での単調引張曲線（初期 1/4 サイクル）と、4本の試験片を用いてひずみ速度： $\pm 1 \times 10^{-3} s^{-1}$ 、ひずみ振幅： ± 0.1 の最初の 5/4 サイクル途中（1/4、2/4、3/4、4/4の各サイクル点）から $10^5 s$ の応力緩和実験を行った結果をまとめて示している。応力緩和実験から図中のように g 曲線（ひずみの関数と仮定）を概略推定した。ここで式(8)を用いると粘性関数の自然対数 $\ln(k)$ と過大応力 Γ の関係が 0.01 ずつ増加するひずみをパラメータとして図4(a)のように得られた。これから k は Γ だけで表されることなく、弾性・非弾性遷移域で大きくひずみの影響を受けることが分かる。この影響を累積非

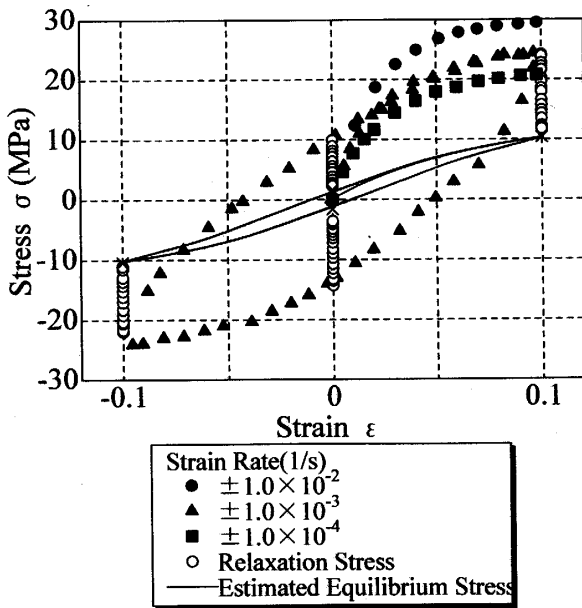


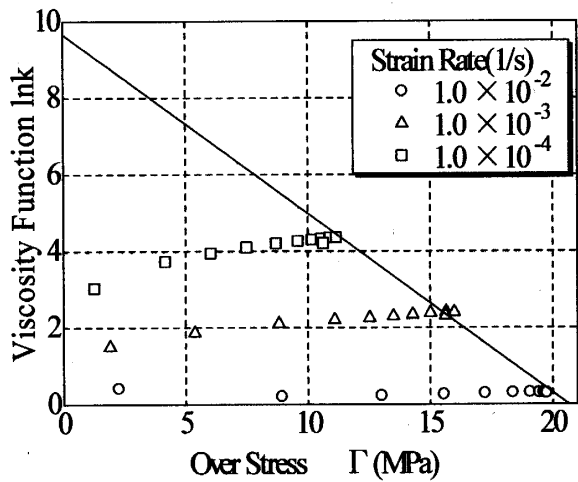
Fig. 3 Experimental data of PE at 20°C for the determination of material functions and constants in the VBO model : three tensile curves at constant strain rates and four stress relaxation data of $10^5 s$ duration to estimate the equilibrium stress g at the strains of 1/4, 2/4, 3/4, 4/4 cycles.

弾性ひずみ l^{in} で表すこととし、図4(b)のような概念図の粘性制御関数 β を導入した。 Γ_{max} は履歴中の最大過大応力であり、ひずみ反転後の挙動を考えると必要となる。（単調負荷では $\Gamma_{max} / \Gamma = 1$ ）以上の検討より k , Γ , l^{in} の関係を式(9)~(11)で表した

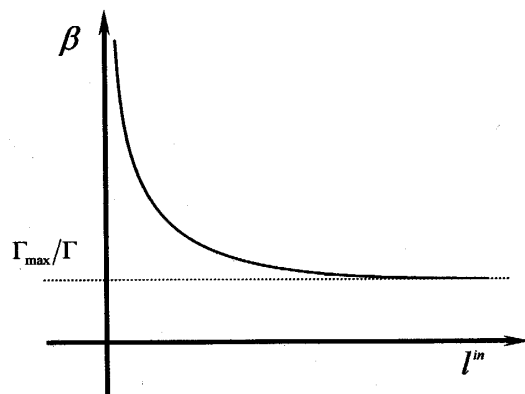
$$\ln k = D_1 + D_2 \beta \Gamma \dots\dots\dots(9)$$

$$\beta[l^{in}] = \frac{B}{l^{in} + \epsilon_0} + \left(\frac{\Gamma_{max}}{\Gamma}\right)^\xi \dots\dots\dots(10)$$

$$l^{in} = \int |d\epsilon^{in}| \dots\dots\dots(11)$$



(a) Viscosity function k vs. overstress Γ



(b) Schematic of viscosity control function β vs. cumulative inelastic strain l^{in}

Fig. 4 Determination of viscosity function for PE at 20°C : (a) Relations of viscosity function k vs. overstress Γ with a parameter of strains 0.01, 0.02, \dots 0.1 obtained from three tensile curves at three strain rates. (b) Schematic relation of viscosity control function β vs. cumulative inelastic strain l^{in} .

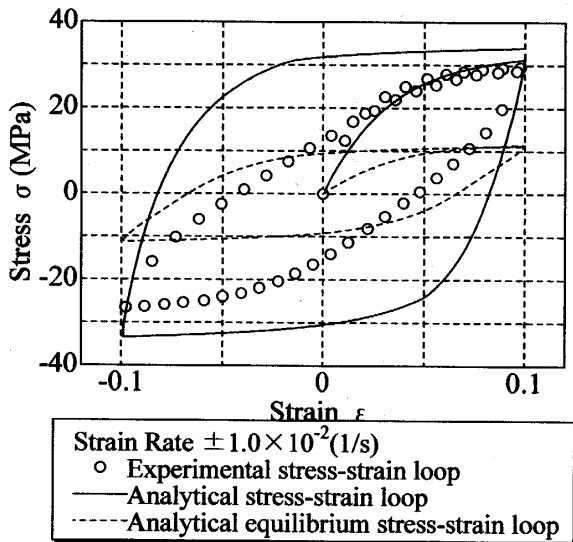


Fig. 5 Numerical hysteresis loop of stress σ and equilibrium stress g for completely reversed cyclic loading with use of the strain-dependent viscosity function $k[\Gamma, \beta]$ in the VBO model, showing great discrepancies from the experiments of PE at 20°C except the initial loading stage.

式(9)の D_1, D_2 は図 4(a) 中の直線から得られ、式(10)中の ξ 乗 (≈ 1) は微調整用、 ϵ_0 は零割防止に設けている。 B は応力・ひずみ曲線との整合性から決定する。他の材料定数は前項で述べた事項から設定でき、結局 PE の 20°C における VBO モデルの定数が表 1 の一部に示すように設定された。これらの定数を用いた VBO モデルによる数値解析と実験結果の比較例を図 5 に示す。数値解析は初期単調引張挙動を良好に再現しているが、以後のひずみ反転挙動からは実験結果と大きく食違っている。これから現モデルによる数値解析は金属材料などに見られる通常のヒステリシスのシミュレーションになっていて、PE の細長いラグビーボール型ヒステリシスの解析にはその特性を考慮したモデルの修正が必要であることが分かった。

4. PE の繰返し負荷応答解析のための VBO 修正

4.1 細長いヒステリシス解析 式(1), (2) より速度の飛び移り直後に次式が成立つ⁽⁹⁾ことが分かっている。ここで添え字-, +は飛び移り前後の値を示す。

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}^+ - \dot{\sigma}^- &= E(\dot{\epsilon}^+ - \dot{\epsilon}^-), \\ \dot{g}^+ - \dot{g}^- &= \bar{\psi}_1(\dot{\sigma}^+ - \dot{\sigma}^-) \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

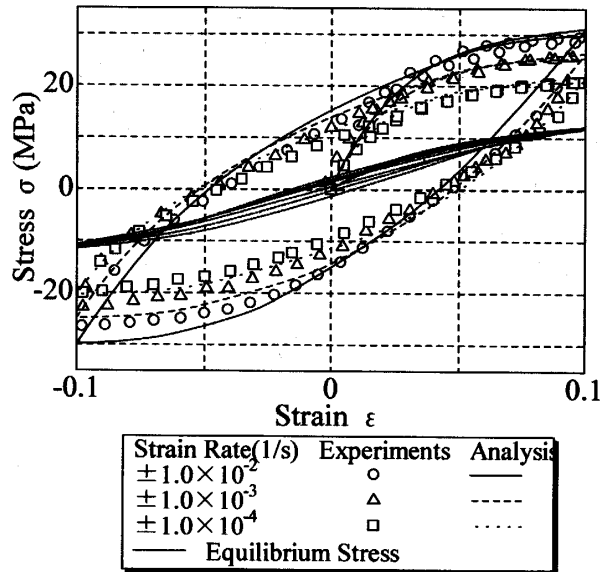


Fig. 6 Numerical and experimental stress-strain hysteresis loops with numerical loops of equilibrium stress g for completely reversed cyclic loading of PE at 25°C. Numerical results were calculated with use of the slope control function C in the modified VBO model.

上式は通常の金属材料のヒステリシス形成の根拠ともなっていることから抜本的なモデルの修正が必要であり、Krempf⁽⁹⁾は次式の剛性修正関数 C を式(1)右辺第1項の E に乗じ、また式(2)右辺第2項の $\bar{\psi}$ を C に置換することで先の尖った細長いヒステリシス記述の可能性のあることを指摘している。

$$C = 1 - \left(\frac{|g - f|}{\lambda A} \right)^a \dots \dots \dots (13)$$

初期負荷直後では $|g - f| \approx 0, C \approx 1$ であるから初期弾性挙動への影響はなく、ひずみ反転直後の傾きを λ, a により変化・調整させることになる。しかし PE への適用結果は満足するものではなかった。そこで筆者らは非弾性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}^m$ の項に含まれる E にも修正項 C を乗ずることとし、式(3)はそのまま式(1), (2)を式(14), (15)に修正した VBO モデルを PE に適用した。新たに設定した定数を表 1 の一部に示す。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^{el} + \dot{\epsilon}^m = \frac{\dot{\sigma}}{CE} + \frac{\sigma - g}{CEk[\Gamma, \beta|^{m}, \Gamma]} \dots \dots (14)$$

$$\dot{g} = \bar{\psi}_1 \dot{\sigma} + C^2 E \left(\dot{\epsilon}^m - \frac{g - f}{\lambda A} |\dot{\epsilon}^m| \right) + (1 - \bar{\psi}_1) \dot{f} \dots \dots \dots (15)$$

Table 1 Material constant values used in this study for PE at 25°C

Equations	Mat. Constrnts	Values
Eq. (1)	E (MPa)	1480
Eq. (2)	$\bar{\psi}_1 = \bar{\psi}$	0.2
	A (MPa)	10.4
	λ	1.0
Eq. (5)	E_t (MPa)	11.0
Eq. (9)	D_1 (s)	9.67
	D_2 (s/MPa)	0.39
Eq. (10)	B	0.016
	ϵ_0	1.0×10^{-7}
	ξ	1.03
Eq. (13), Eq. (15)	λ	2.0
	α	0.43
Eq. (16)	M_0	0.67
	M_1	3.25
Eq. (17)	N_0	1.4
	N_1	3.0

図6にPEの初期5/4サイクルにおける実験結果と修正 VBO モデルを用いた解析結果の比較を示す。3種のひずみ速度のいずれのヒステリシスも解析により良好に再現されている。図中には数値解析で得られた g の履歴も併記しているが、図3の応力緩和実験結果で予測したヒステリシス形状となっており、また関数・定数設定で仮定した初期単調負荷における速度効果無視（材料関数的取り扱い）の仮定と矛盾しない結果となっている。

4・2 漸増繰返し負荷と非対称負荷反転の応答解析
繰返しひずみ振幅の小さい領域から大きな領域までの応答を効率的に把握するために、ひずみの反転ごとにひずみ範囲を増加させる漸増繰返し負荷実験を実施し解析との比較を行った。その結果、広範囲のひずみ繰返しに対しては次の2式に示すように剛性修正関数 C に上限 C_{MAX} を設定し、またひずみの絶対値減少の反転時に一定量 C_0 を付加させる修正を加えることで再現性が向上することが分かった。表1の一部に示す

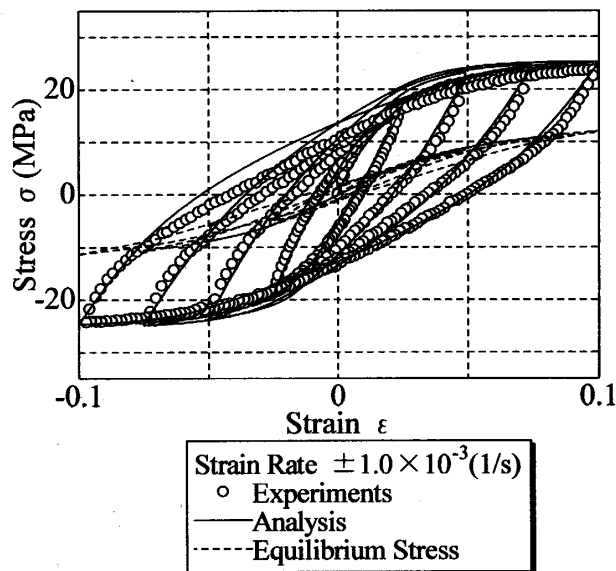


Fig. 7 Numerical and experimental stress-strain behavior of a cyclic strain loading with increasing amplitudes for PE at 25°C. Numerical behavior of equilibrium stress g is also shown. A restriction and a modification are considered for C function in the model.

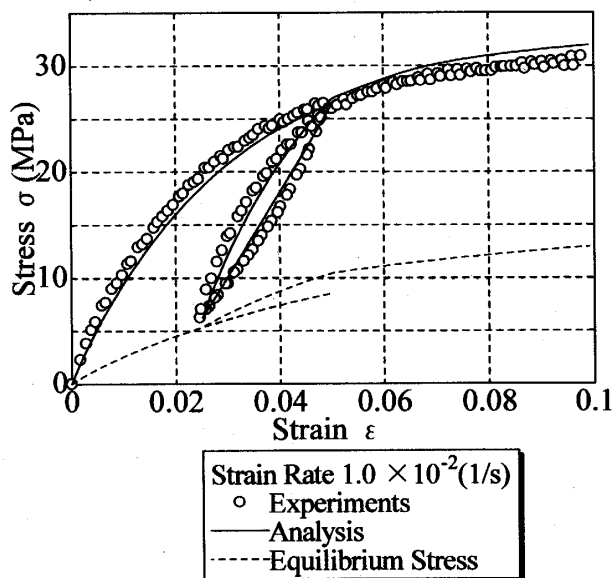


Fig. 8 Numerical and experimental stress-strain behavior of loading, unloading and reloading for PE at 25°C. Numerical behavior of equilibrium stress g is also shown. An updating procedure is considered for C function in this case.

次式の定数はいずれも実験結果との整合性により設定している。

$$C_{MAX} = M_0 - M_1 \times |\varepsilon| \dots \dots \dots (16)$$

$$C = C + C_0 : d|\varepsilon| < 0$$

$$C_0 = N_0 - N_1 \times |\varepsilon| \dots \dots \dots (17)$$

上記修正を付加すれば図7の実験・解析比較図に示すようにほぼ満足できる結果になっている。次に、ひずみをわずかに反転・減少させた後に反転時のひずみを超えて再反転・負荷させる非対称負荷反転実験について解析での再現を検討した。その結果、図8の比較図に示す程度の再現性を得るためには再負荷後からは初期負荷時のC関数を、ひずみが初期反転時を越えた後では再び元の式(13)にもどす修正が必要であった。この最後の例は多軸化には適さないため、今後さらに検討を進める予定である。

5. 結 論

構造用高分子材料PE, PP, PC, PPEの繰返し変形特性の把握と、PEの各種変形応答実験を対象としたVBO粘塑性構成式モデルの適用性について検討を行った結果、以下の結論を得た。

(1) 4種の高分子材料の繰返しひずみ実験における応力・ひずみヒステリシスは通常の金属材料に比べ全般的に細長く、形状は材料ごとに異なっている。

PEはラグビーボール型、PPはプロペラ型、PCは通常の形状と類似しているが初期の負荷曲線との差異が大きく、PPEは引張と圧縮が大きく異なるブーメラン型を示した。

(2) 現VBOモデルを用いてPEの変形挙動解析への適用を試みた。単調負荷時の平衡応力gの材料関数的扱いと累積非弾性ひずみ利用による粘性関数式構築から応力緩和実験などの基礎データを用いてモデル設定はできたが、PEの細長いヒステリシスを再現するには至らなかった。

(3) 初期負荷時のヤング率には影響を与えずにひずみ反転時に傾きを修正させる剛性修正関数Cを

導入し、VBOモデルに組み込むことにより、ひずみ速度の異なるPEのラグビーボール型ヒステリシスを良好に再現させることが出来た。またgの解析挙動も妥当な結果を示した

(4) さらに繰返しひずみ範囲の影響と非対称反転挙動に関する実験結果の解析について検討し、いずれもCに制限を設けることで満足のできる解析結果が得られた。ただし、多軸化においてはさらに検討が必要となる。

本研究の構成式修正の部分は、あくまで現象の記述を目的としたものである。高分子材料の構成式構築にはより多くの応答挙動データの蓄積が重要であるとともに、今後は高分子材料特有の挙動と微視的機構との関連性や物理的根拠を追求する取組みも必要になると考えている。

文 献

- (1) Hiroe, T., Matsuo, H., Fujiwara, K., and Ohashi, F., *Proc. of Fourth International Conference on Constitutive Laws for Engineering Materials*, (1999), 449-452.
- (2) Ohashi, F., Hiroe, T., Fujiwara, K., and Matsuo, H., *Polymer Engineering and Science*, 42-5(2002), 1046-1055.
- (3) 廣江哲幸・猪狩敏秀, 機論, 51-461, A(1985), 248-253.
- (4) Kitagawa, M., Mori, T., Matsutani, T., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 27 (1989), 85-95.
- (5) Krempl, E., *Materials Science Research International* 1-1 (1994), 3-10
- (6) Ariyama, T., and Kaneko, K., *Polymer Engineering and Science*, 35(1995), 1461-1467.
- (7) Krempl, E., and Bodonard, C. M., *Polymer Engineering and Science*, 35-4(1995), 310-316.
- (8) Krempl, E. and Kallianpur, J., *Applied Mechanics*, 52(1985), 654-658.
- (9) Nakamura, T., *JSME International Journal*, 41-4, A(1998), 539-546.
- (10) Krempl, E., *Rennselaer Polytechnic Institute MML Report 200-2* (2000).
- (11) 廣江哲幸・藤原和人・道下武徳・Krempl, E., 日本機械学会平成14年度材料力学部門講演会講演論文集, 02-05, (2002), 397-398.