

ポリフェニレンエーテルの圧縮非弾性変形挙動と その数値解析に関する研究*

中尾 勇二^{*1}, 廣江 哲幸^{*2}, 藤原 和人^{*2}
道下 武徳^{*3}, 松本 伸治^{*4}, 波多 英寛^{*2}

A Study on the Compressive Inelastic Deformation Behavior of Polyphenylen-Ether and Its Numerical Simulation

Yuuji NAKAO^{*5}, Tetsuyuki HIROE, Kazuhito FUJIWARA,
Takenori MICHISHITA, Shinji MATSUMOTO and Hidehiro HATA

^{*5} Technical Department, Kyushyuu Inoac Company,
16-1 Morikita, Kikuchi-shi, Kumamoto, 861-1311 Japan

Monotonic compressive loading and relaxation tests were conducted under constant and time-varying strain rate conditions of 1.1×10^{-2} – 10^{-5} and 10–40°C for polyphenylen-ether (PPE), an amorphous polymer. The observed stress-strain responses were similar to those of other engineering plastics showing notable effects of the strain rates and temperature, but the strain-rate change tests revealed predominant overshoot phenomena in the stress transfer processes. The experimental results indicated that the concept of time-temperature equivalence is also applicable to PPE and the comparative investigation on the effect of crystallinity and the material constants which control the time-temperature scale shift was carried out for five polymeric materials. The viscoplastic constitutive model based on overstress successfully reproduced the observed stress-strain responses including the overshoot phenomena using a newly proposed additional function which control the viscosity in the model.

Key Words: Constitutive Equation, Inelasticity, High Polymer Materials, Equivalent Time, Overshoot Phenomena, Amorphous Polymer

1. 結 論

高分子材料の近年の用途は、自動車等の外装部品から一般産業用構造部材まで増々拡大している。この様な中で高分子材料の応力・ひずみ挙動の把握⁽¹⁾と信頼性の高い構成式の確立は、様々な特性を有する材料開発の進歩にもなって重要なテーマとなっている。

筆者らは、過大応力に基づく粘塑性構成式(viscoplasticity theory based on overstress: VBO)モデル^{(2)–(4)}が鉄鋼の高温非弾性挙動に有効に適用⁽⁵⁾されることを応用し、これまで高密度ポリエチレン(PE)⁽⁶⁾、ポリプロピレン(PP)^{(7),(8)}、ポリカーボネート(PC)⁽⁹⁾、超高分子量ポリエチレン(UHMW)⁽¹⁰⁾等を対象としての各種非弾性挙動の記述を試みてきた。本研究では近年、AV機器等の構造部材として急速に用途が拡大しているポリフェニレンエーテル(PPE)を対象とし、

種々の圧縮非弾性挙動を把握するとともに VBO モデルの適用性や結晶構造を含めた他の高分子材料との比較について検討した。特に、PPE 特有の変形挙動とその記述に関して新しい知見を得たので報告する。

2. 圧縮負荷実験と変形挙動

2-1 実験方法 PPE の供試素材 (ガラス転位温度: 210°C, 非晶性) は押出成形された 60mm 径の丸棒 (三菱エンジニアリング製 AN30B) であり、試験片は押し出し方向に採取し直径 20mm, 高さ 30mm の円柱形に加工した。予備実験で行った軸直角方向採取試験片との有意差はなく力学的な異方性はないと判断された。圧縮実験はコンピューター制御の油圧サーボ試験機を用い、ひずみはアクチュエーター間の変位で制御した。また試験片の温度 T を一定に保つため取り付けられた恒温水槽中の設定温度を $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内に保持した。実験は 4 種類のひずみ速度 1.1×10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5}s^{-1} , 3 種類の温度 10, 25, 40°C での最大ひずみ 0.22 までの定ひずみ速度実験を基本

* 原稿受付 2004年5月27日。

^{*1} 正員, (株)九州イノアック (〒861-1311 菊池市赤星 2000)。

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

^{*3} 熊本大学大学院自然科学研究科。

^{*4} 学生員, 熊本大学大学院自然科学研究科。

E-mail: yuji.nakao@inoac.co.jp

とし、さらに 25°C で各種のひずみ速度変動実験、ひずみ保持・応力緩和実験などを実施した。応力 σ 、ひずみ ϵ は圧縮を正值とし、ひずみ値は対数ひずみで表示した。従ってひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は平均的な値である。(ここで \cdot は時間 t に関する微分を示す。) 応力値は体積一定を仮定した真応力で表した。また他の結晶性高分子材料を含めた検討においては、融解熱量を計測し完全結晶体と比較する方法で PE, UHMW, PP の結晶化度を測定した。

2-2 変形挙動 図 1 は PPE の圧縮変形曲線 ($1.1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, 25°C) を PC, PE, UHMW, PP と比較している。PPE は同じ非晶性の PC と比較的

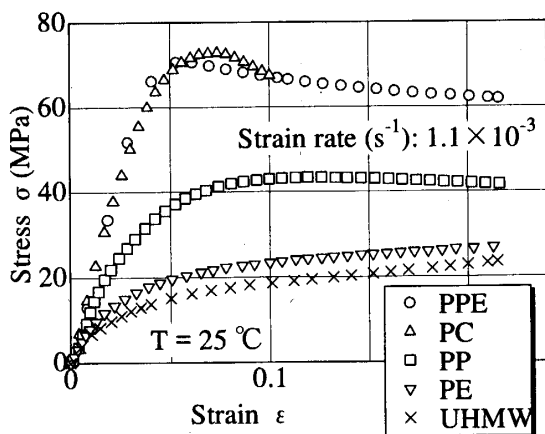


Fig. 1 Comparison of compressive stress-strain curves for tested PPE and other four kinds of engineering plastics⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾

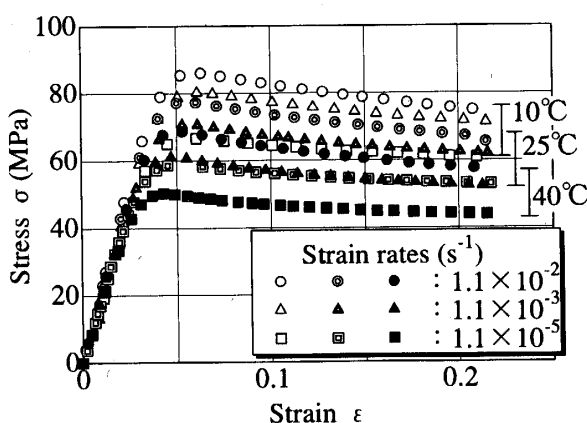


Fig. 2 Stress-strain curves of compressive loading tests for PPE

類似の挙動を示し、初期の加工硬化後に軟化域(引続き変形を進めれば当然硬化に転じる)があり、初期硬化後にゆるやかな加工硬化が続く結晶性の PE, PP, UHMW とは異なっている。これは無定形の非晶性高分子材料の特徴とも考えられる。また, PPE, PC とも応力レベルは結晶性の他材料に比べて高い値を示した。図 2 は計 12 条件下における定ひずみ速度の応力・ひずみ曲線のうち見易さを考慮して 10^{-4}s^{-1} の曲線を除いた 9 条件をまとめて示している。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た実験結果であるが、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類似性の強い曲線群となっており、応力・ひずみ面上の一点を通る曲線は一本であると言える。この挙動は研究してきた他の高分子材料と同じであり、温度と時間の換算特性の存在が予想される。次に、図 3 は圧縮負荷実験の途中でひずみ速度を変動させた典型的な実験例を示す。比較のために 4 種類の定ひずみ速度実験の結果も併記している。他の高分子材料で観測されたように、いずれのひずみ速度変動実験においても、変動後は前の履歴に関係なく最終的に定ひずみ速度の応力・ひずみ曲線に移行しているが、PPE では構造解析で無視できないような顕著な過大応答(overshoot)挙動が現れている。他の高分子材料の実験結果では、同じ非晶性の PC 材⁽⁹⁾で程度は小さいが類似の過大応答が観測されており、これも無定形(非晶性)構造の影響があると考えられる。

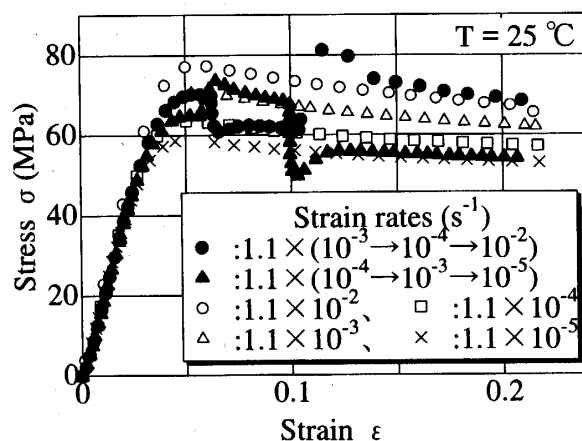


Fig. 3 Typical experimental results of time-varying and constant strain rate tests at 25 °C for PPE showing remarkable overshoot phenomena in case of time-varying strain rate tests

3. 温度・ひずみ速度効果

3-1 等価時間概念 応力・ひずみ挙動に与える温度とひずみ速度の影響を統一化させるパラメータについて検討した。図4(a)は図2を整理し、ひずみ $\epsilon = 0.1$ について、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ をパラメータとした応力 σ と温度 T の関係を示している。さらに σ をパラメータとした $\dot{\epsilon}$ と T の関係で表すと図4(b)を得る。各 σ に対するひずみ速度の常用対数 $\log \dot{\epsilon}$ と T はほぼ線形関係にあり、しかもこの傾き $A = 0.12$ は実験範囲内の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分かり、材料定数と考えられた。任意のひずみ ϵ_i において図4(b)で例示される特性

は、定数 A 、関数 $f[\sigma, \epsilon_i]$ を含む次式で表される。 $[]$ は関数の引数を示す。

$$\log \dot{\epsilon} = A \cdot T + f[\sigma, \epsilon_i] \dots \dots \dots (1)$$

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(1)から次式を得る。

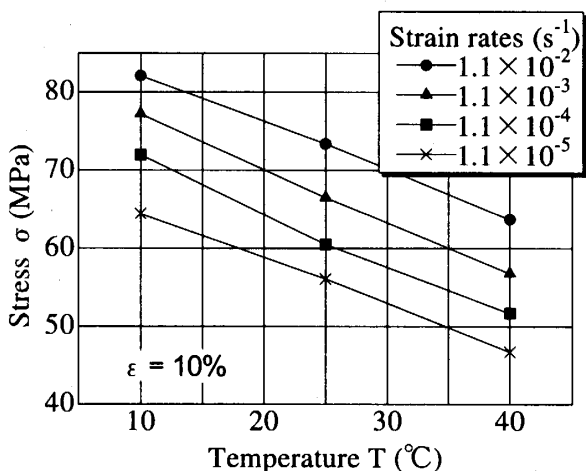
$$\dot{\epsilon}' = \dot{\epsilon} / 10^{AT} \dots \dots \dots (2)$$

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分かる。

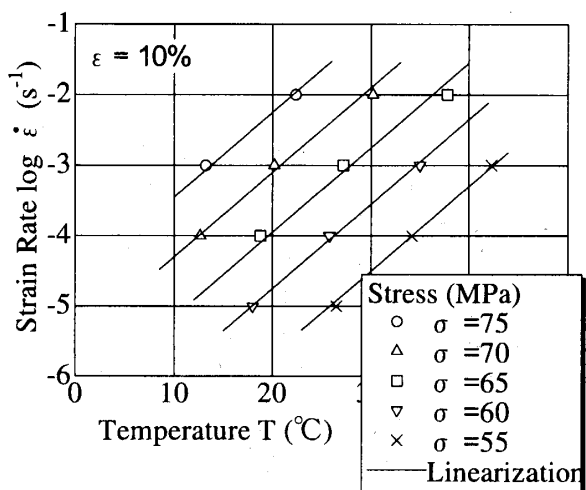
$$t' = t \cdot 10^{AT} \dots \dots \dots (3)$$

これは、ある温度における時間依存性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, PP では実験的に確認^{(6), (7)}している。また材料定数 A 値は各応力レベルでの応力・ひずみ曲線に対する温度とひずみ速度の影響度合いの比率を表すことになる。なお、本項で述べたのは現象論的な定式化であり、微視的機構や物理的根拠については今後の課題と考えている。

3-2 他的高分子材料との比較検討 前節で述べた時間-温度換算特性は高分子溶融物などで知られている現象⁽¹¹⁾であるが、筆者らは本研究のような力学特性実験でも観測されることを他的高分子材料でも確認⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾しており、 A 値を材料の結晶性、非結晶性で分類・整理すると表1に示すようになる。これから非晶性高分子 PPE, PC の A 値は、結晶性高分子 PE, UHMW, PP より若干大きいことが分かる。また結晶性高分子材料間の違いは結晶化度との関係も考えられた。表2に PE, PP, UHMW の結晶化度を計測した結果を示す。UHMW が結晶化度が小さく、PE と PP とはほとんど同じ結晶化度であるため、 A 値との関連性はないことが分かった。むしろ PP ($T_g = -10^\circ\text{C}$) の A 値が大きいのはガラス転移温度 T_g が PE ($T_g = -120^\circ\text{C}$) より高く実験温度に比較的近いことが影響しているとも考えられる。これらは5種類の高分子材料を対象とした限られた実験結果での検討であり、今後さらにデータの蓄積が必要と思われる。



(a) Strain-rate vs. temperature



(b) Stress vs. temperature

Fig. 4 Relations at the strain of 0.1 obtained by plotting all the data of stress-strain curves for PPE

Table 1 The values of parameter A for all the tested polymeric materials⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾

Polymeric materials	A	Structures
PPE*	0.12*	Amorphous
PC	0.14	
PE	0.10	Semi-crystalline
UHMW	0.10	
PP	0.12	

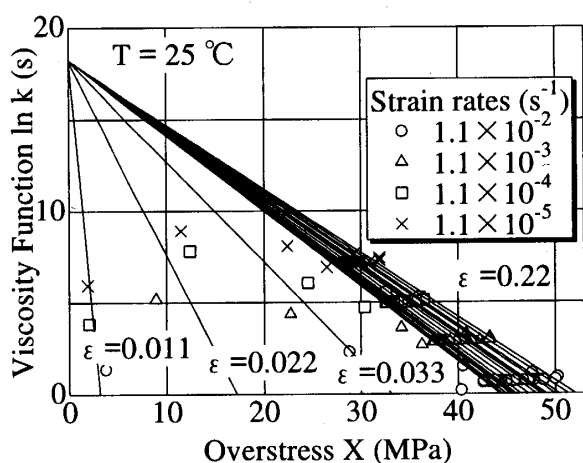
*This value obtained in this study

Table 2 Measured percent degree of crystallinity for semi-crystalline polymers: PE, UHMW and PP

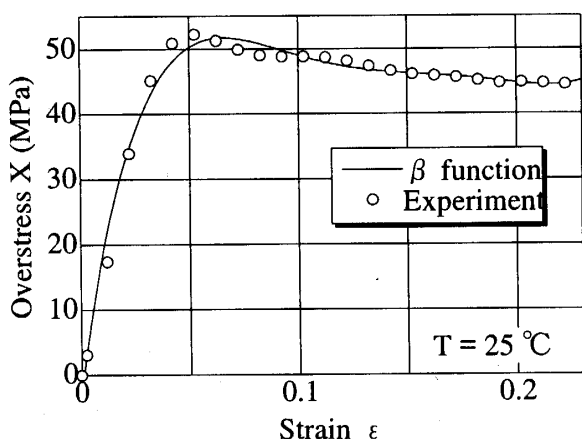
Tests	PE	UHMW	PP
1 st run	65	52	68
2 nd run	64	48	62

4. 粘塑性構成式モデルを用いた数値解析

4-1 単調負荷応答用 VBO モデル 金属材料を対象



(a) Viscosity function k vs. overstress X derived from stress-strain curves and estimated g function using Eq. 4



(b) Viscosity control function β vs. strain ϵ as the relation of overstress X and strain ϵ

Fig. 5 Determination of viscosity function $k[\beta[\epsilon], \epsilon]$ at 25 °C for PPE

に、繰返し負荷応答を含めた VBO 粘塑性構成式モデルも開発されているが、特異な特性を示す高分子材料に対しては適用が困難である。そこで高分子材料の非弾性挙動を数値シミュレートする場合、単調負荷応答を対象とした下記の VBO モデル⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾を使用してきた。

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{E} + \frac{X}{E \cdot k[X, \beta[\epsilon]]}, X = \sigma - g[\epsilon] \dots \dots \dots (4)$$

ここで E : ヤング率, g : 平衡応力関数, X : 過大応力, k : 粘性関数, β : 粘性制御関数である。式(4)の時間微分は実時間 t に対するものであるが、式(3)の等価時間 t' を用いれば 10~40°C のひずみ速度実験の全データについて、ひずみ速度のみをパラメータとした解析が可能である。例えば 25°C のひずみ速度 $1.1 \times 10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ は等価時間では $9.83 \times 10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ となる。ただし本研究では 25°C での実験結果について検討を行うため、以下では 25°C での材料関数の設定について述べる。

g 関数の定義はひずみ速度無限小の応力・ひずみ曲線であるが、実際は応力緩和実験における応力停止点を外挿して推定する。本研究では簡易的にひずみ 0.22 の 10^5 s での外挿応力を用い、ひずみ速度実験の応力・ひずみ曲線と応力方向に相似であるとして設定した。 k 関数の設定では式(4)を変形した式を用い、各応力・ひずみ曲線の任意点の勾配と過大応力 X とから k 値を計算す

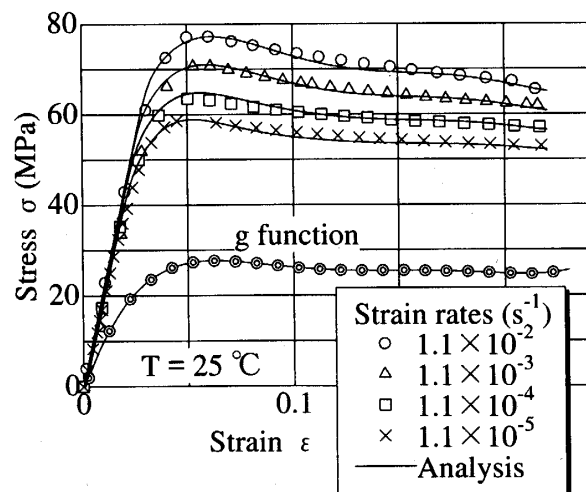


Fig. 6 Numerical and experimental stress strain curves with constant strain rates and used g function at 25 °C for PPE

る。結局、自然対数値 $\ln k$ と X との関係は、ひずみ ε をパラメータとする放射状直線群として図 5(a)の得られる。さらにひずみの影響は X 軸切片とひずみの関係から β 関数として図 5(b)のように設定できた。これらの結果から次式を得る。

$$\ln k[\beta[\varepsilon], X] = A_0 - \frac{A_0}{\beta[\varepsilon]} X \dots\dots\dots (5)$$

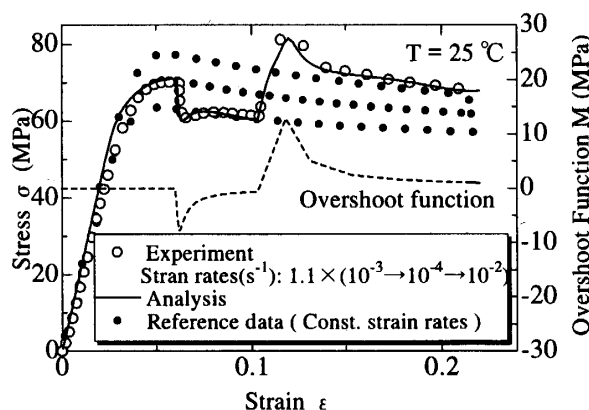
以上で 25°C での構成式が設定されたので、これを用いた定ひずみ速度実験の数値解析と実験結果の比較を図 6 に示した。この実験結果は構成式の設定に用いており、解析結果との差異は主として関数式の設定誤差に起因していると考えられる。なお、シミュレーションに用いた材料関数 g 、 β の式とすべての材料定数の値を表 3 に示す。

4・2 過大応答を記述する関数の導出 VBO 構成式は、その基本的な特性⁽²⁾として、ひずみ速度変動応答における応力の定ひずみ速度曲線への急速移行をよく再現^{(6)・(8)}できる。しかし図 3 に例示したような

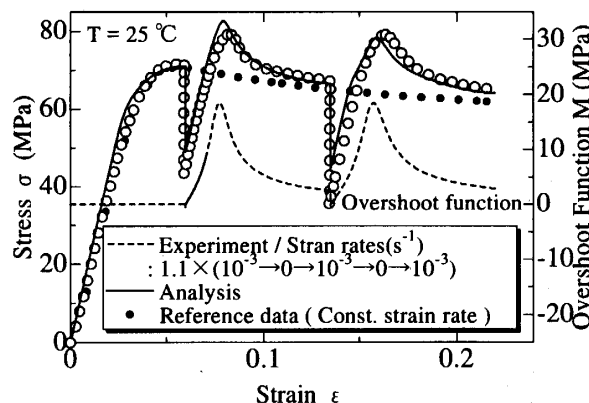
Table 3 Material functions and constants in equation (4) used in this study for PPE at 25°C. (Dimension / a_i , b_i , E : MPa, A_0 : s)

Material Function	Constants	
$g[\varepsilon] = a_0 + a_1\varepsilon + a_2\varepsilon^2 + \dots + a_i\varepsilon^i$	a_5	9.384495E+5
	a_4	-6.653903E+5
	a_3	1.802233E+5
	a_2	-2.301042E+4
	a_1	1.345122E+3
	a_0	-1.240808E-0
k-function	A_0	18.24
$\beta[\varepsilon] = b_0 + b_1\varepsilon + b_2\varepsilon^2 + \dots + b_i\varepsilon^i$	b_5	1.427612E+6
	b_4	-1.076731E+6
	b_3	3.091654E+5
	b_2	-4.167215E+4
	b_1	2.546800E+3
	b_0	-4.853775E+0
Young's Modulus	E	2178

ひずみ変動時の過大応答に対する数値シミュレーションはできない。そこで本節では新たに過大応答も再現できるように構成式の修正を試みた。修正方針は、減衰振動でよく用いられる関数をベースにした過大応答関数 M を導出し、これを既存の粘性制御関数 β に付加するだけ、すなわち構成式は(4)式中の β を $\beta + M$ とする以外には変えないこととした。得られた関数 M は、ひずみ ε と変動前後のひずみ速度比 (添字 1, 2 は前・後を表す) の常用対数 z を引数とし、次式のように表される。



(a) Stress-strain responses with time varying strain rates



(b) Stress-strain responses with repeated relaxation (hold time : 5000 s) during const. strain-rate compression

Fig. 7 Typical numerical and experimental stress-strain curves of time-varying strain rate tests with correspondent overshoot function M and reference experimental data of const. strain rate tests at 25°C for PPE

Table 4 Material functions which compose the overshoot function M of Eq. (6) at 25 °C for PPE ; (Dimension / $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_4$: MPa, others : non-dimension)

Functions	Const.	Value
Range control function: $A_1[z] = a_1 \tan^{-1}(a_2(z - a_3)) + a_4$	\mathbf{a}_1	4.7
	\mathbf{a}_2	1.0
	\mathbf{a}_3	1.8
	\mathbf{a}_4	4.3
Convergence control function: $B[\varepsilon] = n \cdot \sum_{i=0}^2 b_i \cdot \varepsilon^i$	\mathbf{b}_0	69
	\mathbf{b}_1	301
	\mathbf{b}_2	734
Overshoot rate control function $C[z] = \frac{(c_1 \tan^{-1}(c_2(z - c_3)) + c_4)}{(\exp(-c_6 z) + 1)} + c_5$	\mathbf{c}_1	0.36
	\mathbf{c}_2	0.9
	\mathbf{c}_3	2.2
	\mathbf{c}_4	0.5
	\mathbf{c}_5	.001
	\mathbf{c}_6	3.0
Shape function $\zeta[z] = \zeta_1 \tan^{-1}(\zeta_2(z - \zeta_3)) + \zeta_4$	ζ_1	0.13
	ζ_2	0.3
	ζ_3	1.2
	ζ_4	0.17
where $z = \log(\dot{\varepsilon}_2 / \dot{\varepsilon}_1), n = 1 - 1/1000^{ z }$ $\dot{\varepsilon}_1, \dot{\varepsilon}_2$: before - and - after - strainrates		

$$M[\varepsilon, z] = \frac{A_1[z] \cdot \varepsilon \cdot B[\varepsilon]}{\sqrt{(C[z] - (\varepsilon \cdot B[\varepsilon])^2)^2 + (2 \cdot \zeta[z] \cdot \varepsilon \cdot B[\varepsilon])^2}}$$

$$z = \log\left(\frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1}\right) \dots \dots \dots (6)$$

ここで式中の関数は各々 A_1 : 過大応答の応力レベル, B : 過大応答の収束性, C : 応力の増加速度, ζ : 応力波の形状を制御させるために付与した. なお実際のプログラミングにおいては, ひずみ保持・応力緩和での速度比の零割防御のために分母に 10^{-7} を付加したり, 速度変動がない場合 ($z = 0$) の整合性を保つために表 4 最下欄中のように n を設定するなどの数値解析上の工夫を設けている. 25°C の実験結果と適合させるように設定した M 関数中の諸関数の式と定数を表 4 にまとめた.

提案された関数を用いて, ひずみ速度変動実験における過大応答挙動をシミュレートした数値解析結果と実験結果を比較した代表例を図 7 の(a)と(b)に示す. 図中には参考データとして過大応答関数 M の変化挙動および定ひずみ速度実験結果も併記している. いずれも多段のひずみ速度変動や繰返しひずみ保持を含む複雑なひずみ履歴の課題であるが, 提案した過大応答関数を用いた VBO 構成式は実験結果の過大応答挙動を比較的良好に再現している. なお, 本研究で取扱った単軸型構成式の多軸化は可能であるが, 多軸応力下での高分子材料の変形挙動が完全に把握されていない現状では将来の課題であると考えている.

5. 結 論

構造用高分子材料 PPE の圧縮非弾性変形応答及びその数値解析に関する研究を行った結果, 以下の結論を得た.

(1) 応力・ひずみ挙動は PC と類似し初期加工硬化後に緩やかな軟化を示すが, 他の構造用高分子材料と同様に, ひずみ速度と温度に対する顕著な依存性を持つ. またひずみ速度と温度の影響は, これまでと同様に等価時間概念で統一的に表すことができた.

(2) 負荷途中でひずみ速度を変化させると最終的に定ひずみ速度の応力・ひずみ曲線に移行する特性は他の高分子材料と同じであるが, 変化直後に極めて著しい過大応答挙動を示した. この挙動は PC でも観測されており, 非晶性高分子材料の特徴と考えられた.

(3) 5 種類の高分子材料について, 各応力レベルでのひずみ速度と温度の影響度合いの比率を表す材料定数を整理し, 非晶性高分子 PPE, PC の値が結晶性高分子の値より比較的大きく, また PP の値が大きいは結晶化度より, ガラス転移温度の影響のほうが大きいと推察された.

(4) 本研究で得た PPE の非弾性挙動は, ひずみ速度変動後の過大応答挙動を除き, 従来の VBO 構成式モデルを設定・使用することで良く再現できた.

(5) VBO モデルの粘性関数を制御する関数に, 新たに提案した過大応答関数を導入・付加することで過大応答が精度良く再現できることを確認した.

PPE については, さらに繰返し負荷による特異な変形現象が見出されており, 引続き検討を進めて行く予定である. 最後に, 結晶化度測定でご協力頂いた(株)三井化学分析センター殿に謝意を表します.

文 献

- (1) 北川正義・邱建輝・水谷一教信, 機論, **58**-548, A(1992), 621-626.
- (2) Krempl, E., *ASTM STP 765*, (1981), 5-28.
- (3) Hiroe, T. and Krempl, E., *ASME PVPC 60*(1982), 31-42.
- (4) Hiroe, T. and Krempl, E., *Nucl. Eng. Des.*, **77**-2(1984), 139-148.
- (5) 廣江哲幸・猪狩敏秀, 機論, **51**-461, A(1985), 248-253.
- (6) 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.
- (7) 廣江哲幸・松尾日出男・藤原和人・津田康紀, 機論 **64**-624, A (1998), 69-74.
- (8) Ohashi, F., Hiroe, T., Fujiwara, K., and Matsuo, H., *Polymer Engineering and Science*, **42**-5(2002), 1046-1055.
- (9) Hiroe, T., Matsuo, H., Fujiwara, K., and Ohashi, F., *Proc. of 4th Int. Conf. on Constitutive Laws for Engineering Materials*, (1999), 449-452.
- (10) 松本伸治, 西田博貴, 道下武徳, 廣江哲幸, 日本機械学会九州学生会第35回学生員卒業研究発表講演論文集, (2004) 217.
- (11) Ward, I. M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*, (1983), 140, John Wiley & Sons Ltd.