

修士論文

平成 30 年度

ポリカーボネート樹脂の構成方程式の  
構築に関する実験的研究

三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程

機械工学専攻

生体システム工学研究室

大西 優希

# 目次

---

第1章 緒言	1
第2章 理論	2
2-1. 樹脂材料	3
2-1-1. 高分子材料	3
2-1-2. エンジニアリングプラスチック	3
2-1-3. ポリカーボネート樹脂	3
2-2. 破損と降伏	4
2-3. 粘弾性特性	4
第3章 実験方法	6
3-1. 試験片	6
3-2. 力学試験方法	6
3-3. 力学試験条件	8
第4章 実験結果および考察	13
4-1. 応力-ひずみ関係	13
4-2. クリープ特性	16
第5章 構成方程式の構築	19
5-1. モデルの推定	19
5-2. 係数 $\hat{E}$ の推定	19
5-3. 粘弾性効果の導入	20
第6章 結言	27
参考文献	28
謝辞	29

# 第 1 章 緒言

樹脂材料は金属材料と比較して高い比強度を有しており、機械の軽量化を目的として構造用材料に用いられている。数億トンにもおよぶ年間生産量は今なお年々増加しており<sup>(1)</sup>、生産量が年々増加していることから樹脂材料のさらなる利用拡大が予測される。樹脂材料の中でも、ポリカーボネート樹脂は優れた電気特性や耐衝撃性、透明性を有するエンジニアリングプラスチックであり、電気自動車のバッテリーケースやフロントウィンドウへ幅広く利用されている。

機械構造部品の設計を行うためには、材料の変形挙動の予測が要求される。材料の変形挙動を予測する際には、理論化された応力とひずみの関係式である構成方程式が用いられる。機械構造用部品は複雑な応力状態におかれており、さまざまな応力状態における樹脂材料の変形挙動を正確に予測することは難しいため、現在は過剰な安全係数を用いて樹脂材料製部品の強度設計が行われている。したがって、樹脂材料製部品の適切な強度設計のために複合的な応力条件下における樹脂材料の変形挙動の理論化が望まれている。複合応力条件下における樹脂材料の実用的な理論を展開するためには、まずは基礎的な単純負荷条件下における樹脂材料の変形挙動について把握しておく必要がある。以上より本研究では、ポリカーボネート樹脂の各種単純負荷条件下における機械的性質を調査し、構成方程式を構築することを目指した。

一般的に樹脂材料はひずみ速度依存性を有しており、ひずみ速度によって機械的性質が変化すると考えられている。また、樹脂材料は弾性的な性質と粘性的な性質が混在した粘弾性特性を有する。粘弾性特性に由来した変形挙動のひとつとして、一定の負荷が継続的に作用したとき時間の経過とともに変形が進行していくクリープ現象が挙げられ、クリープ特性は樹脂材料の変形挙動に影響を及ぼすことが考えられる。したがって、樹脂材料の変形挙動について調査する際には、ひずみ速度やクリープ特性の影響を加味することが重要である。以上より、本研究ではポリカーボネート樹脂に関する機械的性質を各種実験的調査から明らかにし、構成方程式の構築を目指した。

本論文の構成は以下のとおりとなっている。まずポリカーボネートをはじめとした樹脂材料の特性、材料の破損といった本研究に関わる基礎的な知見を述べる（第2章）。次に、構成方程式の構築のために行った各種力学試験の手法について記述する（第3章）。力学試験結果および考察を第4章に示したのちに、実験結果に基づいて構成方程式の構築を行う（第5章）。

## 第2章 理論

樹脂材料は金属材料と比較して高い比強度を有しており、機械の軽量化を目的として構造用材料に用いられている。年間でおよそ4億トンもの樹脂材料が生産されており、生産量が年々増加している<sup>(1)</sup>ことから樹脂材料のさらなる利用拡大が予測される。樹脂材料の中でも、ポリカーボネート樹脂は優れた電気特性や耐衝撃性、透明性を有するエンジニアリングプラスチックであり、電気自動車のバッテリーケースやフロントウィンドウへ幅広く利用されている。本章では樹脂材料をはじめとした本研究に関わる基礎的な知見を述べる。

### 2-1. 樹脂材料

#### 2-1-1. 高分子材料<sup>(2),(3)</sup>

高分子材料はポリマー分子の集合体である。ポリマー分子はモノマー（単量体）が共有結合によって多数結び付けられた分子である。一方、ポリマー分子間は主にファン・デル・ワールス結合によって結びついている。2つの原子間で電子を共有することで強く結合する共有結合の結合エネルギーは50~200kcal/molである。ファン・デル・ワールス結合は双極子のゆらぎによって生じる結合であり、結合エネルギーは0.01~1kcal/molである。ファン・デル・ワールス結合は共有結合と比較して結合エネルギーが低く、破壊されやすい。すなわち、高分子材料に負荷を加えると、ポリマーのモノマー間よりもポリマーとポリマーの結合の方が結合力が低いため、ポリマー間で破壊していく。

ランダムコイル状態のポリマー分子に応力を加えると、ポリマー分子が応力方向に引き伸ばされた状態となる。高温にされ分子が移動しやすい状態となったポリマー分子は応力が作用したまま冷やされると分子が応力の方向に配向したまま固化される。分子配向すると、配向に対して平行方向の強度は大きく、垂直方向の強度は小さくなる性質がある。

高分子材料の破壊には脆性破壊と延性破壊がある。延性破壊は伸びを示しながら破壊に至るが、脆性破壊では伸びを示さずクレーズが発生し、応力集中によって破壊が生じる。破壊様式の違いは高分子材料がクレーズ破壊するか、せん断降伏破壊するかによって決まるといわれている。クレーズ破壊は応力作用下でクレーズが発生、成長して脆性破壊するものである。また、せん断降伏破壊はポリマー分子間でせん断降伏変形を示しながら延性破壊するものである。クレーズ破壊臨界応力がせん断降伏破壊臨界応力より小さければ脆性破壊が生じ、逆の場合は延性破壊が生じる。すなわち、高分子材料は負荷時の条件によって脆性破壊を示したり、延性破壊を示したりする特性がある。

### 2-1-2. エンジニアリングプラスチック<sup>(4)</sup>

樹脂材料を代表とする高分子材料は、金属材料やセラミック材料とともに、現代の便利で快適な生活に欠かすことのできない重要な役割を担っている。プラスチックを用いた製品は人々の身のまわりにあふれており、各種産業、運輸、建設、環境保全、医療、農業、水産業など幅広い分野で用いられている。その中でも強度や耐熱性をはじめとした機械的性質に優れたプラスチック材料をエンジニアリングプラスチックと呼称する。エンジニアリングプラスチックは従来の樹脂材料の弱点であった強度や耐熱性に優れており、一般的には 100℃以上の耐熱性を持った樹脂材料である。現在、多種多様なエンジニアリングプラスチックが開発されており、代表的なエンジニアリングプラスチックとしてポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂などが挙げられる。前述のとおり、本研究ではポリカーボネート樹脂について調査を行った。

### 2-1-3. ポリカーボネート樹脂<sup>(4),(5)</sup>

ポリカーボネート樹脂はエンジニアリングプラスチックのひとつである。エンジニアリングプラスチックの中でも力学的強度に優れており、衝撃強度が他のプラスチックと比較して非常に高い。また透明性を有し、電気絶縁性にも優れた樹脂材料である。これらの特性から、電気自動車のバッテリーケースやフロントウィンドウとして幅広く利用されている。

ポリカーボネート樹脂の製造方法には溶融法と溶剤法がある。溶融法はエステル交換法とも呼ばれ、ビスフェノール A とジフェニルカーボネートの溶融状態でエステル交換反応によりポリカーボネート樹脂を合成する。この方法では高分子量の生産が困難である。溶剤法はホスゲン法とも呼ばれ、現在のポリカーボネート樹脂生産の主流となっている製造方法である。以下に溶剤法によるポリカーボネート樹脂の生産プロセスを示す(図 2-1)。ビスフェノール A を酸結合剤、溶剤の存在下でホスゲンと反応させるとポリカーボネート樹脂が合成される。

## 2-2.破損と降伏<sup>(6),(7)</sup>

一般的な金属材料の破損と降伏について述べる。物体内に大きな応力が生じると、物体は塑性変形しあるいはき裂 (crack) を生じて、ついでには破断 (rupture) する。一般にき裂を生じて破断する現象を破壊 (fracture) という。破壊には至らなくても塑性変形することで十分な機能を失うことを破損 (failure) という。塑性変形の開始を弾性破損 (elastic failure) という。単軸応力状態では材料の降伏点、耐力が弾性破損を決める基準応力になる。

鋳鉄のような脆性材料ではほとんど塑性変形しないで破壊する。ゆえに、破壊と破損は一致すると考えてよい。脆性材料の破壊は、引張力が材料の原子間あるいは分子間の

結合力より大きくなって破断し、脆性破壊または分離破壊 (cohesive fracture) という。脆性材料の破断面は垂直応力に垂直である。一方、軟鋼のような延性材料では降伏後に大きな塑性変形を起こして破断する。塑性変形はせん断応力によるすべりに起因するので、延性材料の破壊を延性破壊あるいはせん断破壊 (shear fracture) という。以上のよう材料の破壊を考えると、破壊が垂直応力によって支配される材料は分離破壊し、せん断応力によって支配される材料はせん断破壊する。

破壊という現象は、巨視的尺度で定義すれば、もと連続・一体であった固体が不連続面、すなわち破面を形成して分離する現象である。一方、原子ないし分子間隔の尺度で見れば、破壊は固体を形成している原子あるいは分子相互間に働く結合力の切断で起こる。材料の破壊は、破壊経路が結晶粒を貫通する粒内破壊と破壊経路が粒界を通る粒界破壊の2つに大別される。粒内破壊はすべりによって起こるせん断型破壊 (shear fracture) とへき開によつて起こるへき開型破壊 (cleavage fracture) にさらに細かく分類される。一般に延性材料の破壊はせん断型破壊であり、脆性材料の破壊はへき開型破壊である。

一般的に、樹脂材料の破壊のメカニズムは前述の限りではなく、樹脂材料に金属材料の破壊のメカニズムを適用することができない。したがって、樹脂材料の破壊のメカニズムに基づいた強度設計に実用できる理論の構築が求められている。

### 2-3. 粘弾性特性<sup>(8),(9)</sup>

プラスチックをはじめとした高分子材料は、非常に早い変形に対して、負荷に対して高い抗力を発生させ変形を戻そうとするような弾性的な挙動を示す。一方で、非常に遅い変形に対しては粘性的に振る舞う。一般的に粘性とは、材料に外力を加えて変形させようとするとき、そこに加えられた外力の履歴には無関係に、新たに加えられる外力の大きさに応じて変形速度が変わり、外力を除くと元の形態に戻らない性質のことを指す。弾性的挙動とは対称的な挙動である。すなわち、弾性変形では外部から与えられた力学的エネルギーがすべて位置エネルギーとして内部に蓄積されるのに反し、粘性挙動では内部にエネルギーが蓄えられず、エネルギーの解消を目的とする抗力が発生しないため、変形は残ったままとなる。変形速度に応じてこの2つの対称的な挙動を示す特性を粘弾性特性という。粘弾性特性に由来した典型的な現象であるクリープ特性が存在する。高分子材料において、試験片に一定の荷重を加えたまま保持を行うと変形が時間とともに増加する。この挙動をクリープ特性という。樹脂材料の変形挙動にはクリープ特性が強く関わっており、樹脂製製品の最適な強度設計を行うためにはクリープ特性について明らかにすることが重要である。

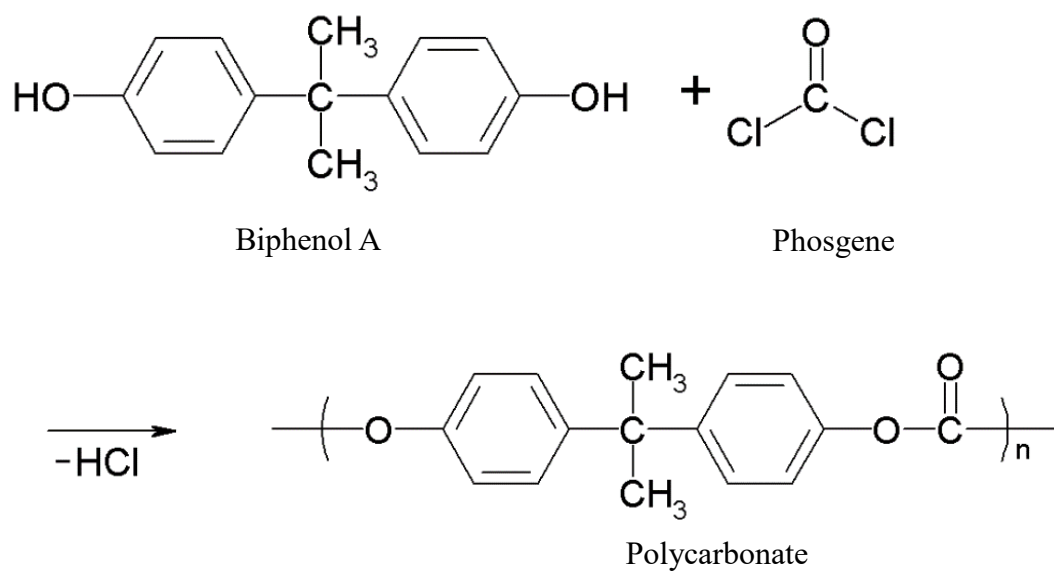


Fig.2-1 Process of production of polycarbonate.



## 第3章 実験方法

本章では、ポリカーボネート樹脂の構成方程式を構築するために本研究で用いた各種力学試験の手法について詳細に述べる。

### 3-1. 試験片

本研究では、機械構造用材料として幅広く利用されているエンジニアリングプラスチックであるポリカーボネート樹脂を試験片に用いた。各種単純負荷試験で用いた試験片の寸法を図 3-1(a),(b)に示す。単軸引張および単純ねじり試験用の試験片は標線間距離 15mm、標線間外径 $\phi$  10mm、標線間内径 $\phi$  8mm の中空丸棒試験片とした。試験片両端は後述する力学試験機への取り付けのために M16 のねじ切り加工を施した。また単純ねじり用の試験片には、ねじりによるトルクを適切に標線間に伝えるために面取りを行った。単軸圧縮用の試験片は標線間距離 10mm、標線間外径 $\phi$  7mm の円柱状試験片とした。いずれの試験片も  $\phi$ 20mm のポリカーボネート樹脂丸棒材から機械加工した。加工時の切削痕が力学試験に影響を及ぼさないようにするため、機械加工後に試験片の標線間部に表面研磨を施した。

### 3-2. 力学試験方法

本研究では、ポリカーボネート樹脂の強度設計において実用的な構成方程式の理論を提示するために、単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり負荷下における機械的性質を包括的に調査することを重要視した。単軸引張試験および単純ねじり試験では、図の試験片を力学試験機のプルロードにネジ部を嵌合することで強固に締結した。単軸圧縮試験では図の試験片を、互いに平行な面をもった平行板治具に挟むことで試験片を固定した。クロスヘッドを軸方向に移動させることで負荷を加え、単軸引張および単軸圧縮試験を行った。

試験機のプルロードはクロスヘッド上の回旋機構に接続されており、クロスヘッドの移動軸まわりの回転において試験片にトルクを加えることで単純ねじり試験を行った。クロスヘッドの移動速度および回旋機構の回転速度を調整することで試験片に加えるひずみ速度を変更することが可能である。力学試験には、力学試験機 (Autograph AG-G20kN, 島津製作所製) を用いた。図 3-3 に AG-G20kN の外観を示す。本試験機は、軸方向の負荷に対して最大軸力荷重 $\pm 5\text{kN}$  のロードセルを、ねじり負荷に対して最大トルク  $10\text{kN}\cdot\text{mm}$  のトルクセルをそれぞれ備えている。各力学試験における応力の算出方法を以下に示す。ここで  $W[\text{N}]$  はロードセルによって計測された軸方向荷重、 $T[\text{N}\cdot$



mm]はトルクセルによって計測されたトルク， $d_{out}$ [mm]は試験片外径， $d_m$ [mm]は試験片内径を表している。

$$\text{軸応力} \quad \sigma = \frac{W}{\pi(d_{out}^2 - d_{in}^2)/4} \quad (3-1)$$

$$\text{せん断応力} \quad \tau = \frac{T}{\pi(d_{out}^4 - d_{in}^4)/32} \frac{d_{out}}{2} \quad (3-2)$$

本試験機のクロスヘッド速度は軸方向速度が $\pm 0.05\text{mm/min} \sim \pm 1000\text{mm/min}$ ，旋回部の回転角速度が $\pm 3.6\text{deg./min} \sim \pm 3600\text{deg./min}$ の範囲で設定可能である。クロスヘッド速度の精度は定常状態において $\pm 5\%$ 以内に抑えられている。したがって表記の範囲内で精度よく定クロスヘッド速度試験を行うことが可能である。本試験機はロードセル，トルクセルからのフィードバック制御により定荷重負荷速度または定トルク負荷速度による負荷試験を実現できる。荷重負荷速度およびトルク負荷速度はゼロ[N/s または N·m/s]を設定することで，垂直負荷およびせん断負荷で一定の応力状態を維持することができる。すなわち，所望の応力状態まで定クロスヘッド速度制御によって負荷し，負荷条件を維持することでクリープ特性をしらべることが可能である。ただし，単軸引張および単純ねじり試験片はいずれもプルロッド取付部に変形を生じ，単軸圧縮試験片では治具の機構的変位が生じるため，クロスヘッドの移動量から正確な標線間のひずみを測定することができない。そこで本研究では，抵抗線箔ひずみゲージKFELおよびKFG（共和電業製）を用いてひずみの測定を行った。ひずみゲージKFELおよびKFGに計測可能なひずみはそれぞれ最大15.0%，5.0%である。図3-4，3-5に試験片標線間部に貼り付けられたひずみゲージKFELおよびKFGの模式図を示す。なお，せん断ひずみ $\gamma$ は試験機下部クロスヘッドの右回転によるせん断方向を正としている。図3-8に示されるようなひずみゲージ1，2により測定されるひずみを $\varepsilon_1$ ， $\varepsilon_2$ とすると，次の式(3-3)，(3-4)と表される。

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) + \frac{1}{2}(\varepsilon_x - \varepsilon_y)\cos(2 \times 45^\circ) + \frac{1}{2}\gamma_{xy}\sin(2 \times 45^\circ) \quad (3-3)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) + \frac{1}{2}(\varepsilon_x - \varepsilon_y)\cos(-2 \times 45^\circ) + \frac{1}{2}\gamma_{xy}\sin(-2 \times 45^\circ) \quad (3-4)$$

ここで $\varepsilon_x$ ， $\varepsilon_y$ ， $\gamma_{xy}$ はそれぞれ， $x$ 軸方向のひずみ， $y$ 軸方向のひずみ，せん断ひずみである。せん断ひずみ $\gamma$ は，式(3-3)，(3-4)より次のように求められる。

$$\gamma = \gamma_{xy} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (3-5)$$

各種力学試験において、ひずみはブリッジボックスを介して動ひずみ測定器 DPM-711B (共和電業製) で電圧データに変換後、センサーインターフェース PCD-320A (共和電業製) を用いて A/D 変換し、電子データとしてパーソナルコンピュータに記録した。試験時の変形の状態を把握するためビデオカメラを用いて試験中の試験片を撮影し、負荷関係からの時間経過を監視することで、PCD で計測された変形量と変形挙動との相関をとった。

### 3-3. 力学試験条件

多くの樹脂材料はひずみ速度依存性を有することが報告されている。ポリカーボネート樹脂の機械的性質に対するひずみ速度の影響を調査するため、力学試験機のクロスヘッドを一定の速度で駆動させ、様々なひずみ速度条件下で単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり試験を行った。3-2 で述べたように試験片および治具の締結機構により、標線間部の変形は必ずしもクロスヘッドの移動量と一致しない。そこでひずみゲージで計測されたひずみと経過時間から、実際のひずみ速度を算出した。ひずみ速度は  $6.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  から  $2.0 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$  の範囲で変化させた。

応力-ひずみ関係に影響を及ぼすと考えられる粘弾性の特性を調査するために、ポリカーボネート樹脂に対して単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり負荷を加え、いずれも特定の応力で保持し、時間経過とともに生じる緩和ひずみについて調査した。3-2 で述べたように、本研究で用いた AG-G20kN はロードセルなどの力学センサーからの信号のフィードバックにより、一定荷重速度試験が可能である。負荷途中で荷重速度をゼロにすることで、単位時間あたりの荷重やトルクの変動を停止し、定応力状態を実現できる。この定応力状態下における試験片の変形をひずみゲージによって計測すると、緩和ひずみの発生を確認することができる。すなわち、ポリカーボネート樹脂のクリープ変形挙動を詳細に調査することができる。特定の応力での緩和ひずみは、保持する応力とその応力に到達するまでの負荷過程における変形速度の影響を受ける可能性がある。保持する応力を材料の単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり負荷におけるそれぞれの最大応力に対して 20%、40%、60%の応力とした。一方、負荷過程における変形のひずみ速度を  $6.3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  と  $4.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  とした。応力を保持したのち、およそ 1 時間計測を続け、緩和ひずみの経時的変化を調査した。定応力保持試験の一例として、単軸圧縮負荷下での定応力保持試験における応力-時間およびひずみ-時間関係を図 3-6 に示す。応力の保持中にもひずみは進行し、この時のひずみを緩和ひずみとして計測した (図 3-7)。

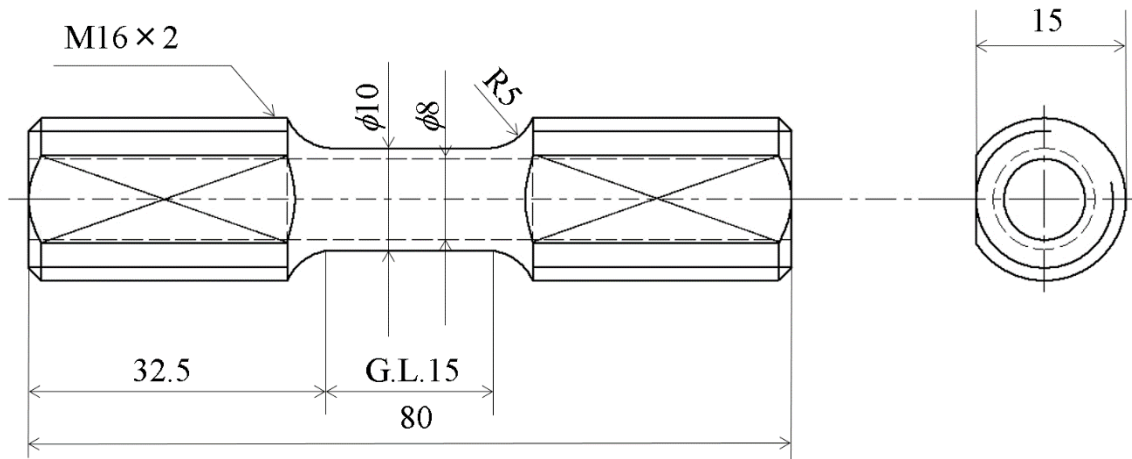


Fig.3-1 Shape of hollow round bar specimen.

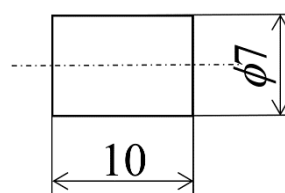


Fig.3-2 Shape of cylindrical specimen.



Fig.3-3 Autograph AG-G20kN.

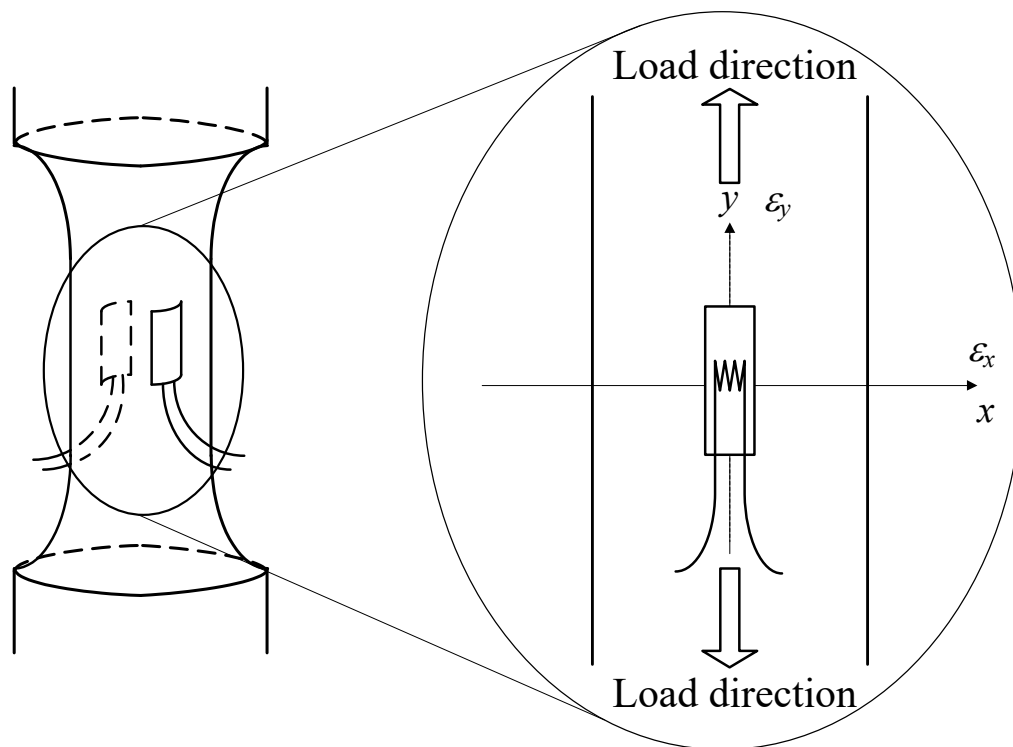


Fig.3-4 Measurement method of axial strain by uni-axial gauge.

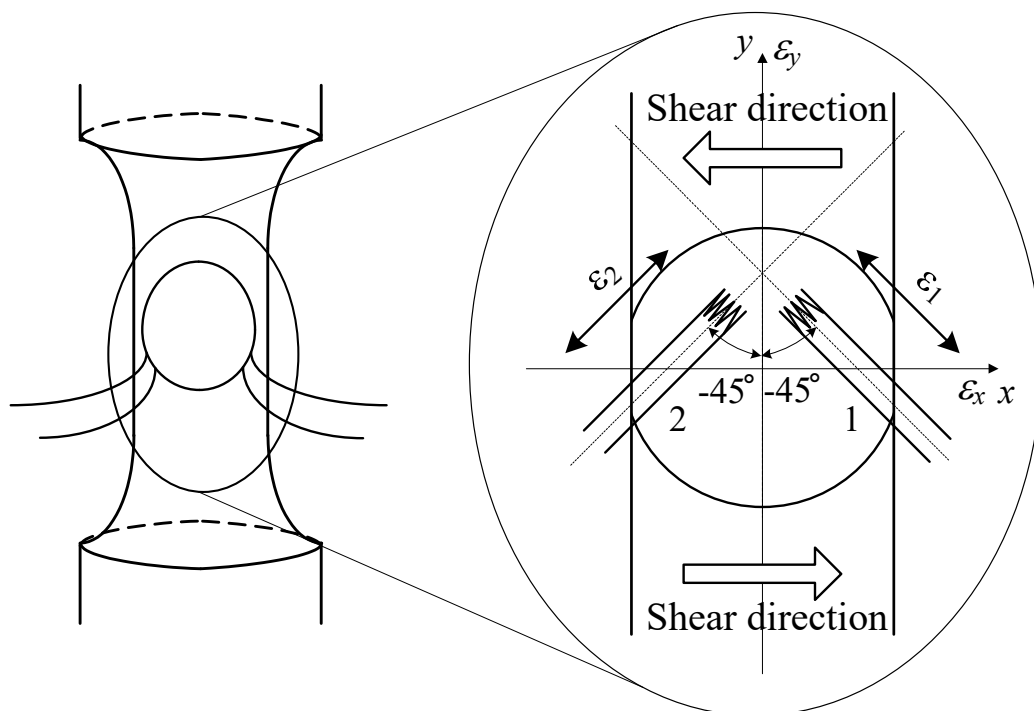


Fig.3-5 Measurement method of shear strain by cross gauge.

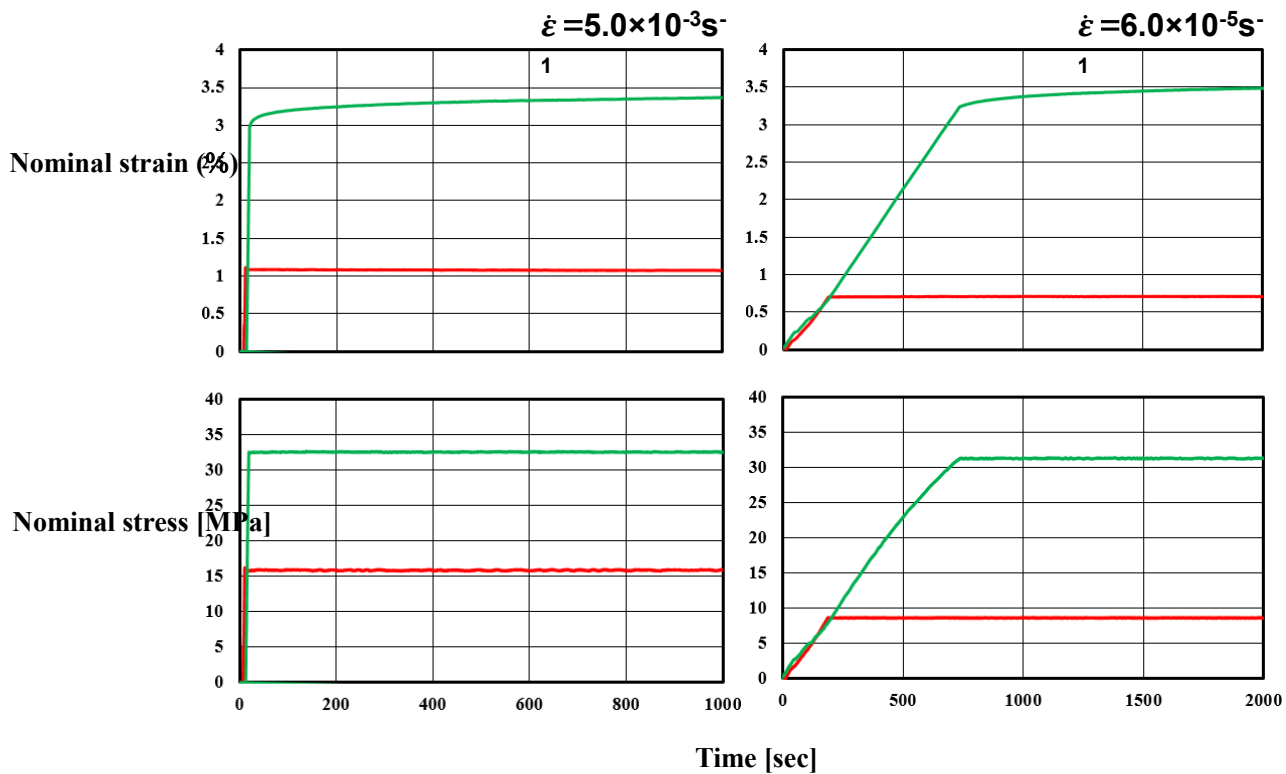


Fig.3-6 Example of stress holding test under simple loading conditions.

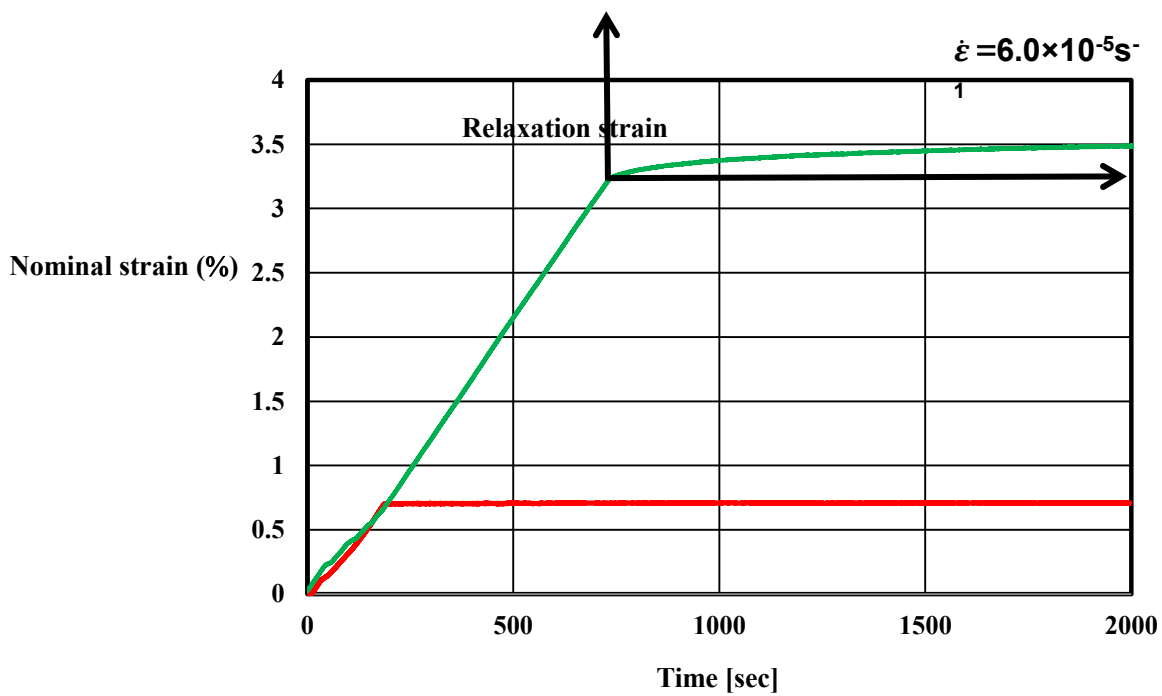


Fig.3-7 Example of relaxation strain in stress holding.

## 第4章 実験結果および考察

### 4-1. 応力-ひずみ関係

ポリカーボネート樹脂に対して行った各種ひずみ速度条件での単軸引張，単軸圧縮および単純ねじり試験の代表的な応力-ひずみ線図を図4-1(a),(b),(c)にそれぞれ示す。縦軸は公称応力 [MPa]，横軸は公称ひずみ(%)である。いずれの負荷条件においても，応力やひずみなどの負荷の状態が大きくなるほど見かけ上の弾性係数が小さくなっていく非線形な応力-ひずみ関係を有していた。荷重条件ごとの見かけ上の弾性係数の大きさは，ひずみの大きさによらず単軸引張，単軸圧縮，単純ねじりの順に大きかった。

いずれの負荷条件にかかわらず，応力がある値に到達したのちに 10MPa ほど下降する傾向がみとめられた。応力の下降後はほとんど一定の応力を示したまま変形が進行し，破損を生じた。図4-2(a)は単軸引張試験における負荷開始直後に撮影された試験片の状態である。単軸引張試験において，応力が下降する挙動を示す直前の応力が最大値を示して低下し始めると，標線間部にくびれを生じるような局所的な変形の進行がみとめられた(図4-2(b))。この時，変形が進行しない部分の負荷は除荷されることとなり，ひずみが進行しない。したがって，最大応力に到達した後の応力-ひずみ関係は局所的な変形に由来したものである。局所変形によるくびれは変形の進行とともに伝播していき(図4-2(c))，最終的には標線間部全体に伝播した(図4-2(d))。単純ねじり試験において，応力が下降する挙動を示した後に標線間部は変形により中空丸棒形状ではなくなった。したがって，この時の応力-ひずみ関係は標線間部の変形に由来したものである。

いずれの負荷条件においても，ひずみ速度が高速になるほど見かけ上の弾性係数および最大応力が高くなるひずみ速度依存性を示した。図4-3に各種単純負荷条件における最大応力とひずみ速度の関係について示す。縦軸は最大応力[MPa]，横軸はひずみ速度[s<sup>-1</sup>]であり，横軸を対数表示とした。ひずみ速度に依存して変化する応力の値には一定の上限値と下限値が存在し，速度が高速または低速になるほどその値に漸近するような傾向がみとめられた。この依存傾向は，シグモイド関数によって表すことができると考えられる。各荷重条件における見かけ上の弾性係数の大小関係は，いずれのひずみ速度においてもひずみの大きさによらず同様であった。したがって，同量のひずみでの応力の高さはひずみ速度に依存した見かけ上の弾性係数によって決定される。すなわち見かけ上の弾性係数が有するひずみ速度依存性と，最大応力が有するひずみ速度依存性は強い相関をもつと考えられる。



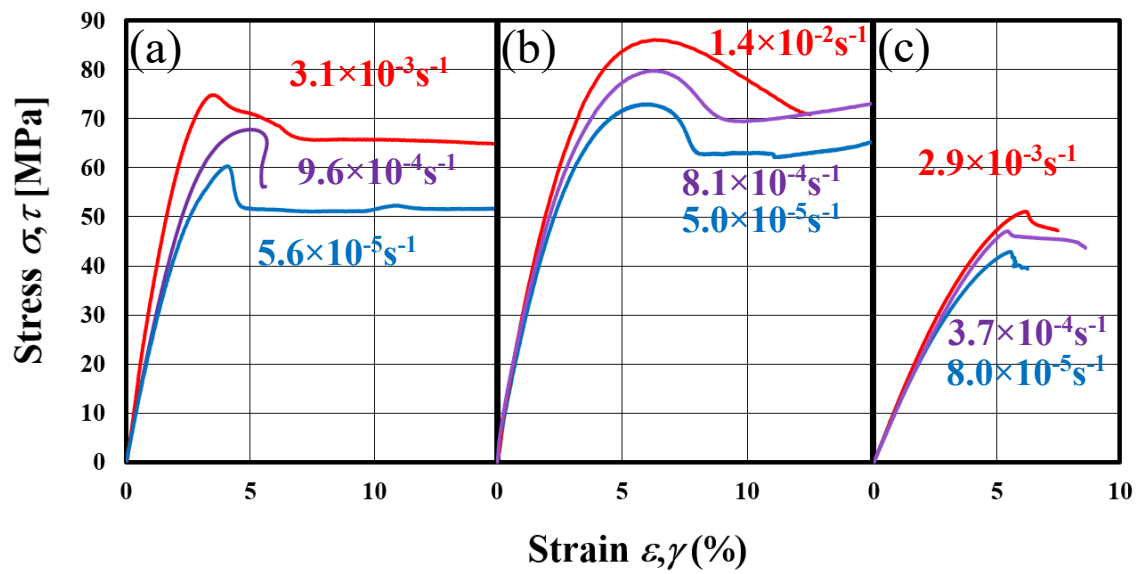


Fig.4-1 Stress-strain curves of polycarbonate under simple-loading conditions of (a) tensile , (b) compressive and (c) torsion test at various strain rates.

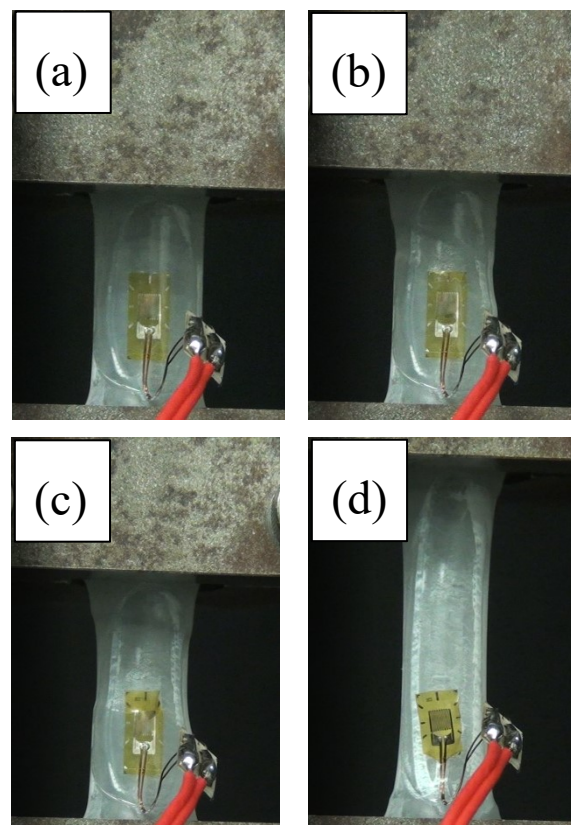


Fig.4-2 Shape of specimen at deformation process under uni-axial tensile loading.

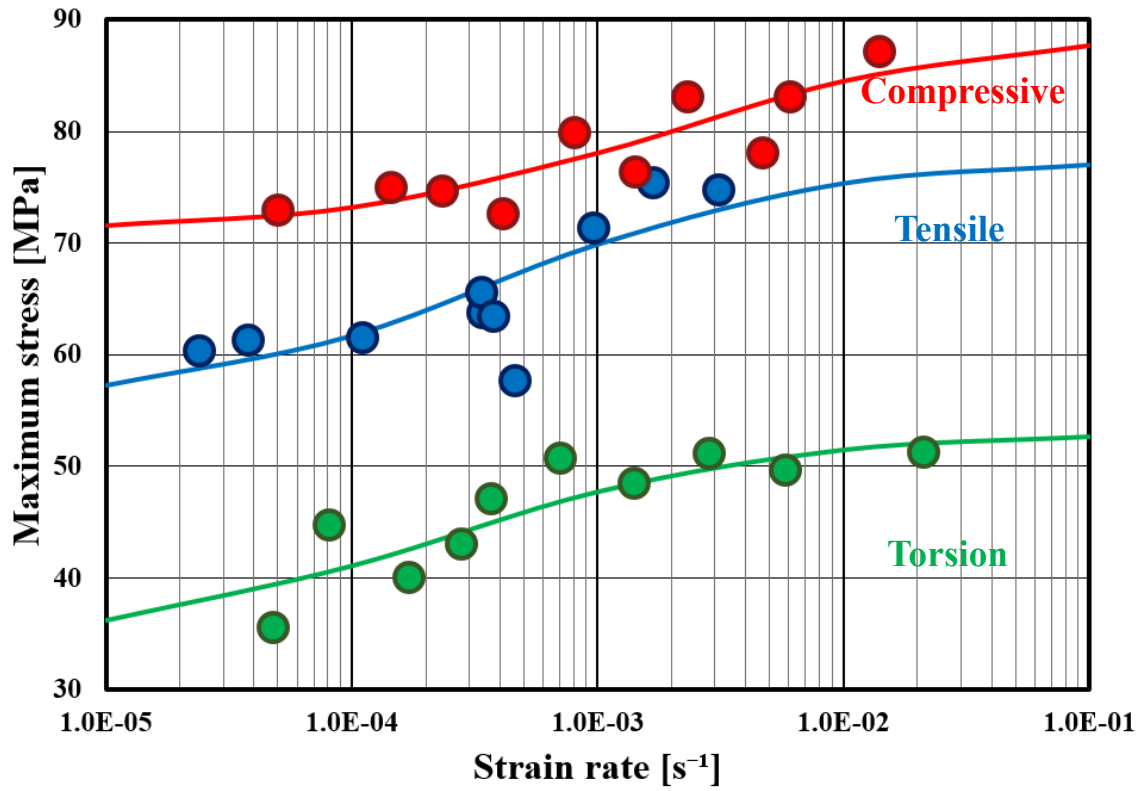


Fig.4-3 Dependencies of maximum stress of polycarbonate on strain rates under simple-loading conditions of tensile, compressive and torsion test.

## 4-2. クリープ特性

図 4-4(a),(b),図 4-5(a),(b)および図 4-6(a),(b)にポリカーボネート樹脂に対して各種ひずみ速度で行った単軸引張, 単軸圧縮および単純ねじり負荷下における定応力保持試験の結果を示す. 縦軸は保持開始時以降に生じた緩和ひずみ(%), 横軸は保持開始時からの経過時間[sec]である. いずれの負荷条件においても, 応力を一定に保持することで時間の経過とともに緩和ひずみを生じる明瞭な粘弾性挙動があらわれた.

保持開始時の負荷が大きいほど, 緩和ひずみが生じる速度および収束に要する時間は長くなる傾向がみとめられ, それに伴って緩和ひずみが収束する上限値が大きくなった. すなわち, 緩和ひずみの大きさは負荷状態に依存する. また, 保持開始直前のひずみ速度が速いほど緩和ひずみの上限値と収束までの時間は増加した. すなわち緩和ひずみの大きさおよび生じる速度は負荷過程における変形速度にも依存すると考えられる.

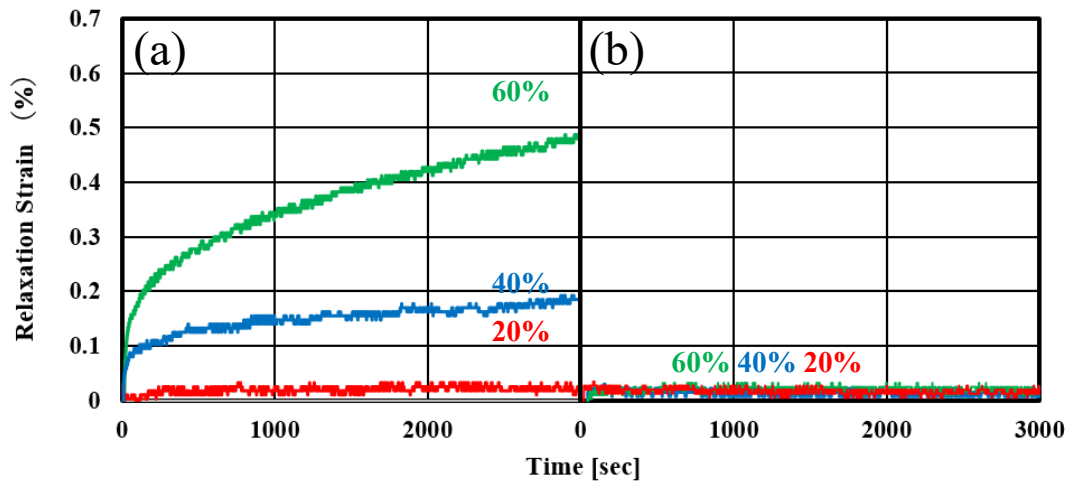


Fig.4-4 Relaxation strain-time curves of polycarbonate under simple loading conditions of tensile at (a)  $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  and (b)  $6.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

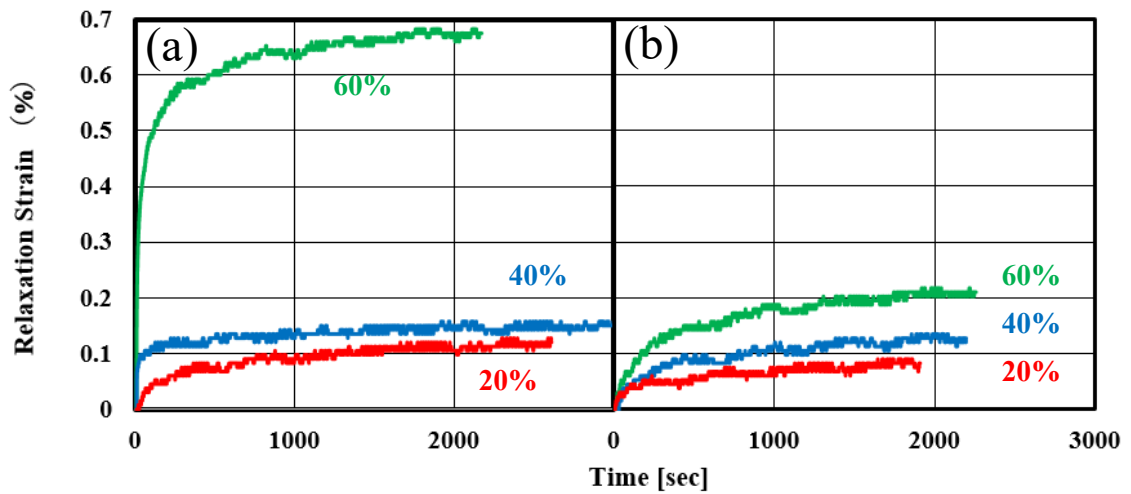


Fig.4-5 Relaxation strain-time curves of polycarbonate under simple loading conditions of compressive at (a)  $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  and (b)  $6.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

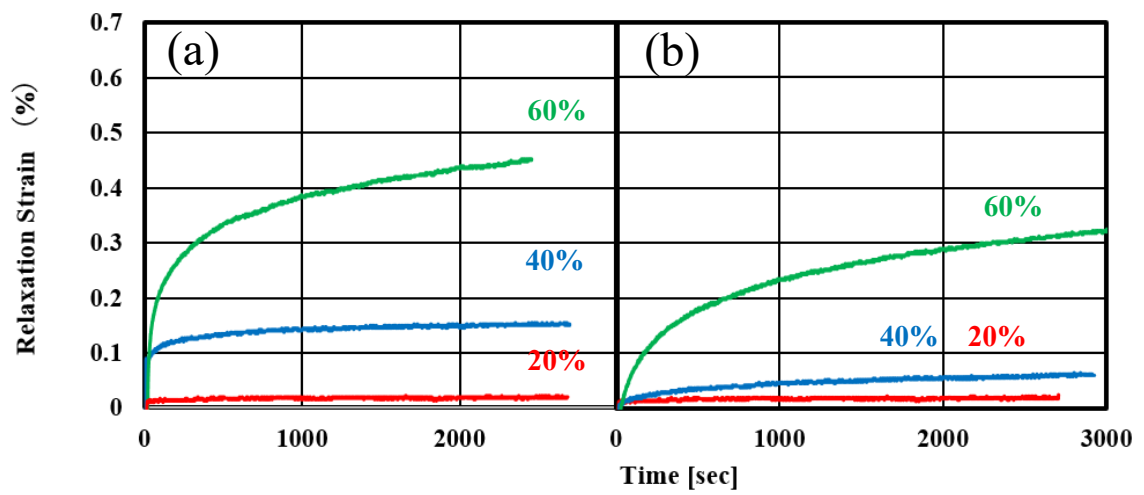


Fig.4-6 Relaxation strain-time curves of polycarbonate under simple loading conditions of torsion at (a)  $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  and (b)  $6.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

## 第5章 構成方程式の構築

### 5-1. モデルの仮定

各種単純負荷試験において最大応力に到達した後、変形に対する応力の関係は、変形を担う局所的な断面積の変化で与えられており、材料自体の力学的応答ではなく形状に依存した挙動であると考えられる。したがって本研究では、均一な変形の関係を与えてくるような最大応力までの負荷過程における応力-ひずみ関係について構成方程式の構築を行う。

いずれの単純負荷試験においても最大応力に到達するまでのポリカーボネート樹脂の応力とひずみには非線形的な関係が現れた。変形挙動に現れる非線形性は、到達した応力とひずみの負荷状態によって機械的応答が変化することを意味している。すなわち構成方程式を構築するうえで、状態がほとんど一定とみなせる微小領域での応力-ひずみ関係についてモデルを検討する必要性が示唆された。外力による強制的な変形によって生じるひずみの微小増分は、抗力の微小増分を生み出すと考えられる。したがって強制変位によるひずみの微小増分  $d\varepsilon$  と、 $d\varepsilon$  に対する抗力として生じる微小応力増分  $d\sigma$  は、その時々々の暫時的な弾性係数  $\hat{E}$  を用いて以下の比例関係であらわすものと仮定する。

$$d\sigma = \hat{E} d\varepsilon \quad (5-1)$$

### 5-2. $\hat{E}$ の推定

$\hat{E}$  の値は単軸引張や単軸圧縮負荷による垂直応力下と、単純ねじり負荷によるせん断応力下では、ヤング率と剛性率の関係と同様に明瞭に異なっていた。また、 $\hat{E}$  の値は単軸引張と単軸圧縮の間でも必ずしも一致はしない。一方で、いずれの荷重条件においてもひずみ速度が速いほど暫時的な弾性係数  $\hat{E}$  が高い値を示す傾向がみとめられた。したがって荷重条件ごとに異なる暫時的な弾性係数  $\hat{E}$  は、ひずみ速度  $\dot{\varepsilon}$  の関数として考えることができる。

$$\hat{E} = \hat{E}(\dot{\varepsilon}) \quad (5-2)$$

ただし、 $\hat{E}$  は荷重条件によって異なる。

$\hat{E}$  へのひずみ速度による影響の関係を考える。4-1 節で述べたとおり、単純負荷試験において暫時的な弾性係数のひずみ速度依存性の傾向は、最大応力のひずみ

速度依存性の傾向と強い相関をもつものと考えられた。実験結果より、単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり負荷における最大応力はそれぞれ異なったひずみ速度依存性を示した。いずれの荷重条件においても、ひずみ速度に依存して変化する最大応力の値には特定の上限值と下限値が存在し、ひずみ速度が高速になるほど最大応力は上限値に漸近する。一方で、ひずみ速度が極めて低速であるときには最大応力はある応力値に収束する。この傾向はひずみ速度に対する指数関数で表現され、ひずみ速度を対数化することで以下のシグモイド関数であらわすことができる。

$$\begin{aligned}\sigma_{max}(\dot{\epsilon}) &= \frac{\Delta\sigma_{max}}{1+\exp\{-\beta(\log_{10}\dot{\epsilon}-\log_{10}\dot{\epsilon}_b)\}} + \sigma_{min} \\ &= \frac{\Delta\sigma_{max}}{1+\exp\{-\beta(\log_{10}\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_b})\}} + \sigma_{min}\end{aligned}\quad (5-3)$$

ここで、 $\sigma_{min}$  は各負荷条件の最大応力の下限値であり、 $\Delta\sigma_{max}$  はひずみ速度に依存した最大応力の上限值と  $\sigma_{min}$  の差分、 $\dot{\epsilon}_b$  はシグモイド関係における変曲点となる位置のひずみ速度である。 $\beta$  は、 $\dot{\epsilon}_b$  を  $\dot{\epsilon}$  で除したひずみ速度の比率を対数でとった値がシグモイド関数に及ぼす影響の大きさを表す定数である。ただし、5-3 式は荷重条件によって  $\Delta\sigma_{max}$  および  $\sigma_{min}$  が異なっている。単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり負荷において、 $\Delta\sigma_{max}$  はそれぞれ 21.8MPa, 17.7MPa, 19.2MPa であった。また、 $\sigma_{min}$  はそれぞれ 55.7MPa, 71.1MPa, 33.9MPa 程度であった。

以上より、最大応力のひずみ速度依存性を表す  $\sigma_{max}(\dot{\epsilon})$  によって、暫時的な弾性係数  $\hat{E}$  は係数  $\rho$  を用いて、

$$\hat{E} = \rho\sigma_{max}(\dot{\epsilon}) \quad (5-4)$$

と表現できる (図 5-1)。係数  $\rho$  もまた、荷重条件によって異なることが実験結果から示唆された。 $\rho$  は単軸引張で 54.8, 単軸圧縮で 47.3, 単純ねじりで 31.3 程度であった。

### 5-3. 粘弾性効果の導入

いずれの負荷条件においても、応力を一定に保持すると時間経過とともに緩和ひずみを生じる明瞭な粘弾性挙動があらわれた。この挙動は、外力による強制的な変形に対してポリカーボネート樹脂が自発的に状態を緩和させる効果をもつことをあらわしている。すなわち材料の変形時には、強制変位によるひずみが発生すると同時に恒常的にひずみの緩和が発生している。したがって、変形抵抗としての微小応力増分をもたらす実質的な微小ひずみ  $d\epsilon_{ac}$  は、強制変位によるひずみから緩和ひずみ  $d\epsilon_r$  の効果を差し引



いた成分であると考えられる. 以上より微小緩和ひずみの効果を加味すると, 微小応力増分と微小ひずみ増分の関係式は

$$\begin{aligned} d\sigma &= \hat{E} d\varepsilon_{ac} \\ &= \hat{E}(d\varepsilon - d\varepsilon_r) \end{aligned} \quad (5-5)$$

と表現することができる.

定応力保持試験において, 保持開始から時間が経過すると緩和ひずみ速度が徐々に低速になる傾向がみとめられた(図 4-4~6). 緩和ひずみ速度は強制変位によるひずみ速度と比較して極めて低速であり, 強制変位によって負荷状態は常に変化し続けるため, 特定の緩和挙動に達した後すぐに次の負荷状態に依存した緩和挙動に遷移する. したがって図 4-4~6 の緩和ひずみ-時間関係において, 緩和開始直後の微小時間変化についてのみ議論すればよい. この微小時間変化と緩和ひずみはほとんど線形的な関係とみなすことができる. 微小緩和ひずみが生じる速度を $\mu$ とすると微小時間  $dt$  あたりに生じる微小緩和ひずみ  $d\varepsilon_r$  は,

$$d\varepsilon_r = \mu dt \quad (5-6)$$

である. 各荷重条件における $\mu$ はひずみ速度および負荷状態に依存する.

図 5-2~4 に単純負荷下での定応力保持試験における, 保持開始時のひずみの大きさと $\mu$ の関係を示す. 横軸は応力保持を開始した時のひずみの大きさ $\varepsilon_s$ であり, 縦軸は $\mu$ を表す. 上段, 中段, 下段で荷重条件が異なっており, (a)はひずみ速度  $5.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ , (b)はより低速である  $6.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  のときの $\mu$ と $\varepsilon_s$  の関係を示している. ひずみ速度によって $\mu$ の値が大幅に異なるため, (a)と(b)では異なる倍率で縦軸をとった. いずれの条件の実験結果も,  $\varepsilon_s$  に対する $\mu$ は線形関係を示しており, それらの傾きはひずみ速度によって顕著に異なる. また, 荷重条件によって傾きは必ずしも一致しない. 以上より, 次の関係式で $\mu$ をあらわすことができる.

$$\mu = \zeta \varepsilon \quad (5-7)$$

$\zeta$ は荷重条件と主にひずみ速度に依存した $\mu$ の増大傾向を表す係数である.  $d\varepsilon_{ac}$  に対する  $d\varepsilon_r$  の効果は必ずしも定応力試験の初期の微小緩和ひずみの大きさとは一致しないため, 緩和ひずみの効果を与える係数 $\alpha$ を用いて,

$$d\sigma = \hat{E}(d\varepsilon - \alpha\zeta\varepsilon dt) \quad (5-8)$$

と与えられる。本研究において各種力学試験は定クロスヘッド速度で行い、ひずみゲージから計測したひずみ速度はほとんど一定であったことから、

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \text{const.} \quad (5-9)$$

が成立し、5-9 式は以下のように表すことができる。

$$d\sigma = \hat{E}\left(1 - \frac{\alpha\zeta}{\dot{\varepsilon}}\varepsilon\right)d\varepsilon \quad (5-10)$$

したがって、ポリカーボネート樹脂の構成方程式は以下の数式で与えられる。

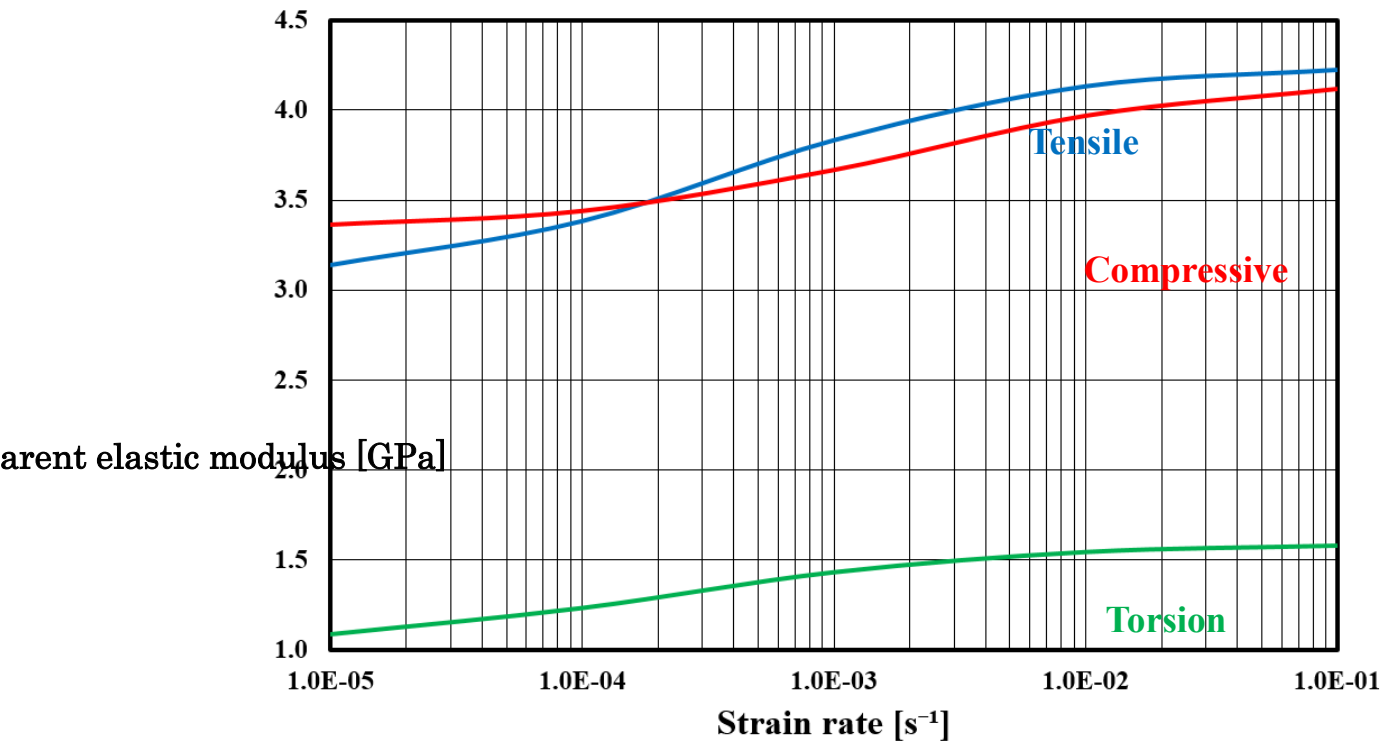
$$\sigma = \rho\sigma_{max}(\dot{\varepsilon})\left(\varepsilon - \frac{\alpha\zeta}{2\dot{\varepsilon}}\varepsilon^2\right) \quad (5-11)$$

5-11 式を変形すると以下の式で表すことができる。

$$\sigma = -\frac{\alpha\zeta\rho\sigma_{max}(\dot{\varepsilon})}{2\dot{\varepsilon}}\left(\varepsilon - \frac{\dot{\varepsilon}}{\alpha\zeta}\right)^2 + \frac{\dot{\varepsilon}\rho\sigma_{max}(\dot{\varepsilon})}{2\alpha\zeta} \quad (5-12)$$

各定数を決定し、単軸引張負荷における構成方程式と実験値とを比較したところ、5-12 式は最大応力までの領域における応力-ひずみ関係を精度よく説明できる(図 5-3)。

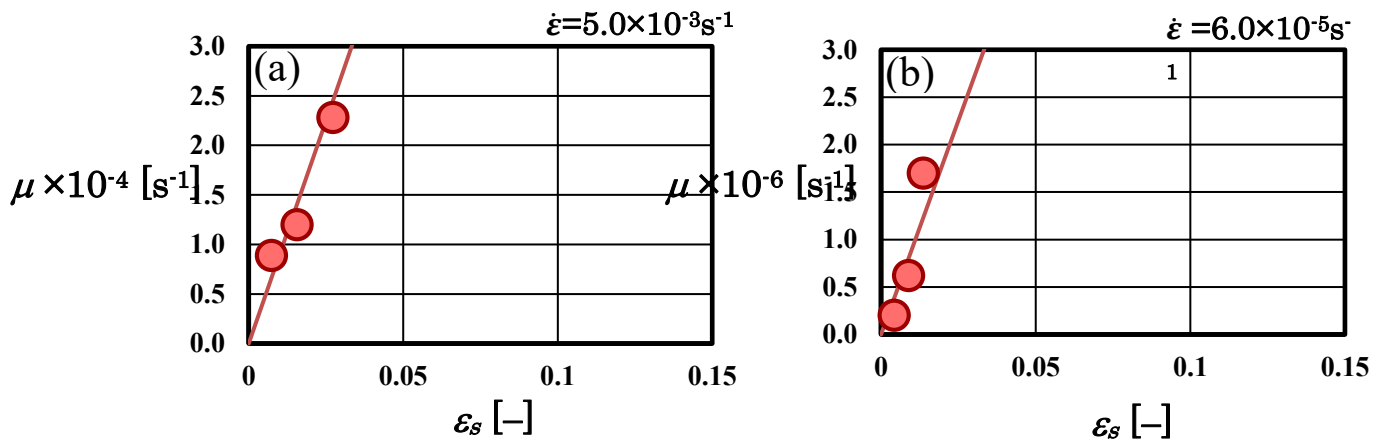
よってポリカーボネート樹脂の緩和を与えるモデルと負荷条件依存の係数を決定すれば、強制的な変形のひずみと緩和ひずみの差分が応力に比例するという非常に単純なモデルによってポリカーボネート樹脂の構成方程式を構築できることが明らかとなった。



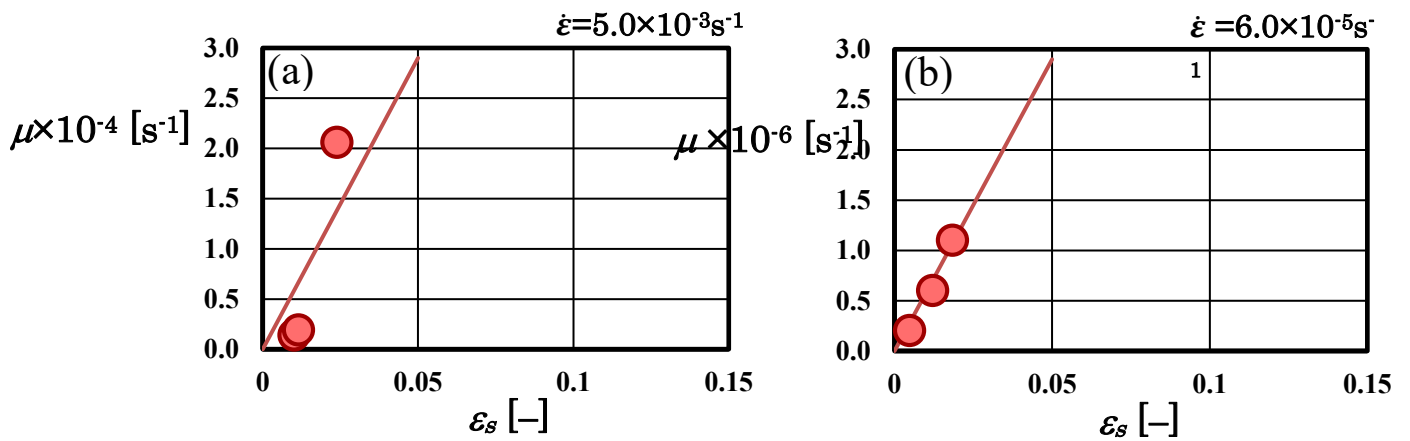
$$\begin{aligned}
 \text{Tensile} & \quad \hat{E} = 54.8 \times \left[ \frac{21.8[\text{MPa}]}{1 + \exp\left\{-1.6\left(\log_{10}\frac{\dot{\epsilon}}{4.0 \times 10^{-4}[\text{s}^{-1}]}\right)\right\}} + 55.7[\text{MPa}] \right] \\
 \text{Compressive} & \quad \hat{E} = 47.3 \times \left[ \frac{17.7[\text{MPa}]}{1 + \exp\left\{-1.6\left(\log_{10}\frac{\dot{\epsilon}}{1.8 \times 10^{-3}[\text{s}^{-1}]}\right)\right\}} + 71.1[\text{MPa}] \right] \\
 \text{Torsion} & \quad \hat{E} = 31.3 \times \left[ \frac{19.2[\text{MPa}]}{1 + \exp\left\{-1.6\left(\log_{10}\frac{\dot{\epsilon}}{2.8 \times 10^{-4}[\text{s}^{-1}]}\right)\right\}} + 33.9[\text{MPa}] \right]
 \end{aligned}$$

Fig.5-1 Dependencies of apparent elastic modulus of polycarbonate on strain rates and equations of dependency under simple-loading conditions of tensile, compressive and torsion.

Tensile



Compressive



Torsion

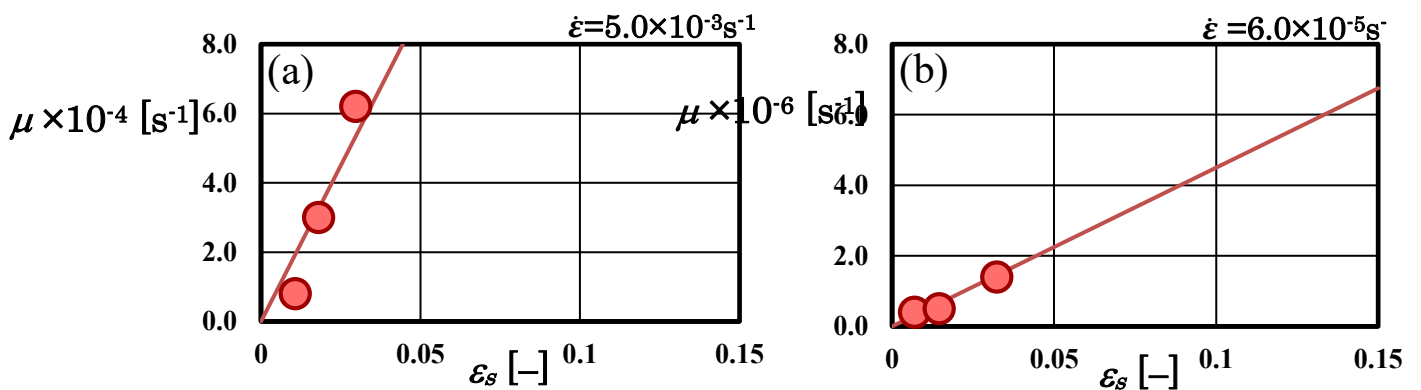
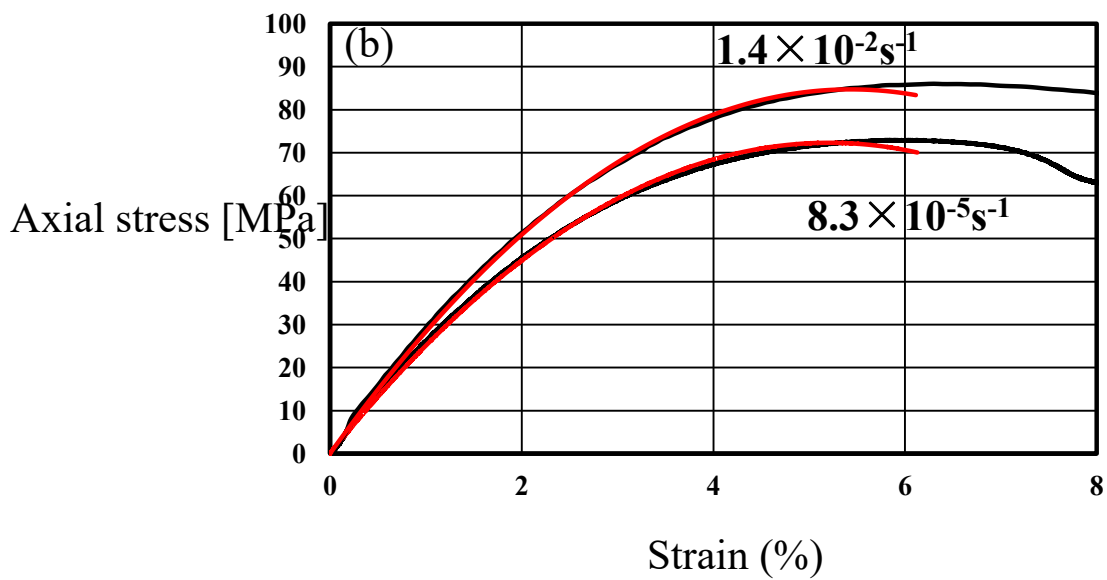
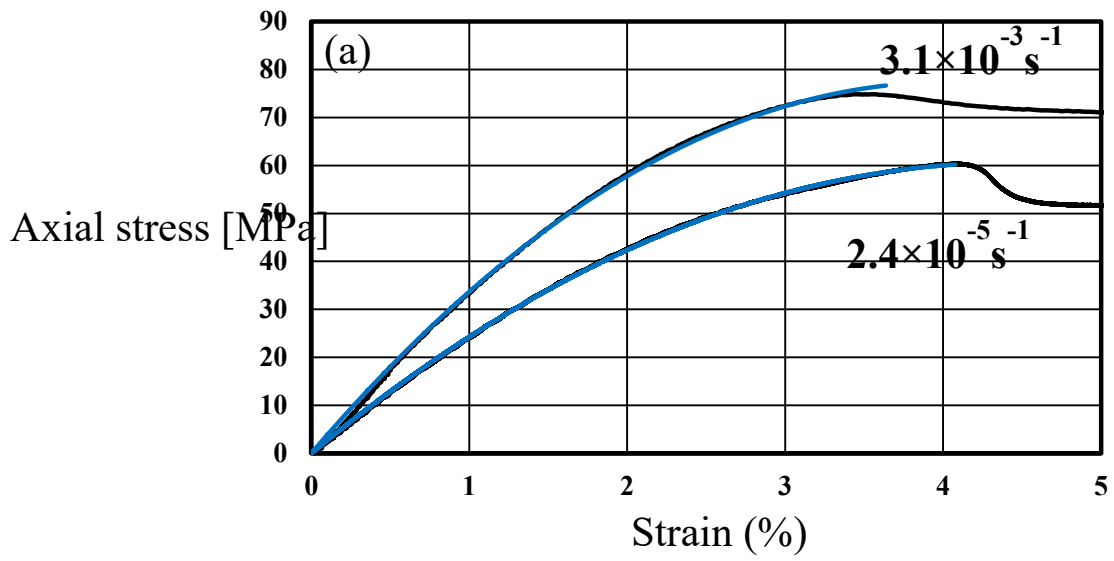


Fig.5-2 Dependency of Relaxation strain rates of polycarbonate on strain under simple loading test.



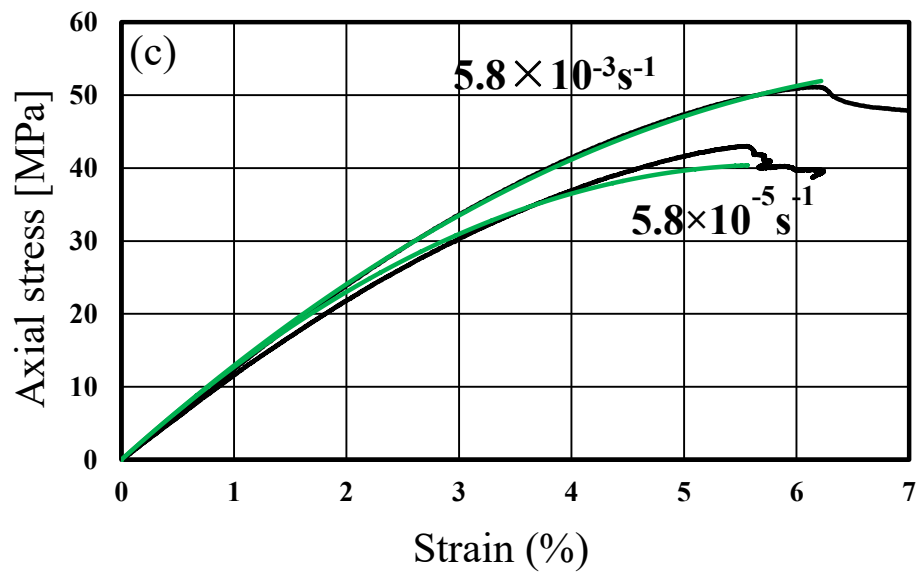


Fig.5-3 Comparison between constructed constitutive equations and experimental stress-strain curves of polycarbonate under various loading conditions; (a) uniaxial tensile, (b) uniaxial compressive and (c) simple torsion loading.

## 第6章 結言

本研究では、ポリカーボネート樹脂の単純負荷条件下における構成方程式を構築することを目的とした。

- (1) いずれの単純負荷試験においてもポリカーボネート樹脂の応力とひずみには非線形的な関係が現れた。変形挙動に現れる非線形性は、到達した応力とひずみの負荷状態によって機械的応答が変化することを意味している。すなわち、状態がほとんど一定とみなせる応力とひずみの微小量についてモデルを検討する必要性が示唆された。外力による強制的な変形によって生じるひずみの微小増分は、線形的に抗力の微小増分を生み出し(式 5-1), ひずみの微小な変化と応力増分のみかけ上の弾性係数は到達するまでの変形速度によって変化する(式 5-2)。
- (2) 強制変位による微小ひずみと応力増分の間の見かけ上の弾性係数は、負荷状態のみならず、引張や圧縮、せん断といった荷重条件に依存すると考えられる。また見かけの弾性係数は、変形速度にも強く依存しており、ひずみ速度に関するシグモイドモデルで表現することができる(式 5-3)。
- (3) 粘弾性挙動から、応力増分をもたらす実質的なひずみは、強制変位によるひずみから緩和ひずみの効果を差し引いた成分であると考えられた。また時間とともに収束していく緩和ひずみの進行速度は、負荷状態とひずみ速度に依存していた(5-9)。よって負荷状態とそこに到達するまでのひずみ速度によって決定づけられる緩和ひずみが、応力増分をもたらす実質的なひずみの大きさを左右する。

以上より、緩和ひずみの成分を減じたひずみの微小増分と応力の関係に、負荷状態、荷重条件およびひずみ速度で決定される係数を用いることで構成方程式を構築できる。よってポリカーボネート樹脂の緩和を与えるモデルと負荷条件依存の係数を決定すれば、強制的な変形のひずみと緩和ひずみの差分が応力に比例するという非常に単純なモデルによってポリカーボネート樹脂の構成方程式を構築できることが明らかとなった(式 5-13)。

本研究の結論は、より実用的な応力-ひずみ関係の数理を展開するための基礎理論を提示しており、ポリカーボネート樹脂の適切な強度設計を実現するうえで重要な指針を与えるものと考えられる。



## 参考文献

---

- (1) Roland Geyer<sup>1</sup>, Jenna R.jambeck<sup>2</sup> and Kara Lavender<sup>3</sup> Law“Production, use, and fate of all plastics ever made”, Science Advances Vol.3(2017).
- (2) 日本バイオプラスチック協会編, ”バイオプラスチック材料のすべて”, 日刊工業新聞者(2008)
- (3) 田所 宏行, “ポリマーラウンジ”, 株式会社化学同人 (1985) .
- (4) 牧 廣, 小林 力夫, “エンジニアリングプラスチック”, 産業図書株式会社(1983), pp.1-19, 52-61..
- (5) 尾崎 邦宏, 松浦 一雄, “高分子材料の最先端技術”, 株式会社工業調査会 (2007) pp.66-71.
- (6) 川並 高雄, 関口 秀夫, 斉藤正美, “基礎塑性加工学”, 森北出版株式会社 (1995).
- (7) 深堀 美英, “設計のための高分子の力学”, 技報堂出版株式会社 (2000), pp205-240.
- (8) 新保 實, “プラスチックの粘弾性特性とその利用”, 共立出版株式会社 (2013), Pp.1-32.
- (9) 本間 精一, “プラスチック製品の強度設計とトラブル対策”, 株式会社エヌ・ティー・エス (2009), pp69-74.

## 謝辞

---

本研究を遂行するにあたり、ご指導して頂いた稲葉忠司教授、吉川高正准教授に心から感謝すると共に、ここに敬意を示します。研究を通じ、実験のノウハウやモノの考え方から論理的文章の構築方法まで、様々なことを丁寧かつ熱心にご指導して頂きました。深く感謝しております。

修士論文発表会にて副査を引き受けて下さった河村貴宏助教授にも心より御礼を申し上げます。非常に拙い論文にもかかわらず、ご丁寧に指導して頂いたことで修士論文の執筆を終えることが出来ました。

研究室の先輩方、後輩たちには研究のアドバイスや励ましなど様々な角度から支えられてきました。特に同チームの先輩である井田健太先輩、大久保和也先輩、伊藤遼太先輩には研究のみならず、様々な面で度々助言を頂き、本当に感謝しております。また直属の後輩である河野智弘君、岩谷拓真君、原大貴君には、研究ミーティングや実験など数多くの場面で協力して頂きました。ありがとうございました。さらに研究室の同期である浦口雅隆君、栗田詢也君、藤本貴大君は苦楽を共にし、様々な感情を共有し合った仲です。ここに感謝の意を表します。これから先もお互い頑張っていきましょう。

最後に、あらゆる面から支え、応援してくれた家族に深く感謝いたします。