

修士論文

令和元年度

熱可塑性樹脂材料の
構成方程式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

河野 智弘

目次

第1章 緒言	1
第2章 理論	2
2-1 高分子材料	2
2-2 熱可塑性樹脂材料	3
2-2-1 汎用プラスチック	3
2-2-1 エンジニアリングプラスチック	3
2-3 ポリメタクリル酸メチル樹脂	4
2-3-1 定義および構造	4
2-3-2 特性および用途	4
2-4 ポリカーボネート樹脂	5
2-4-1 定義および構造	5
2-4-2 特性および用途	5
2-5 ポリアミド6樹脂	6
2-5-1 定義および構造	6
2-5-2 特性および用途	6
2-6 粘弾性	7
2-6-1 クリープ特性	8
2-6-2 応力緩和	8
第3章 実験方法	11
3-1 試験片	11
3-2 力学試験	11
3-3 力学試験条件	12
3-3-1 ひずみ速度条件	12
3-3-2 クリープ試験及び応力緩和試験条件	12
第4章 実験結果および考察	18
4-1 応力-ひずみ関係	18
4-2 粘弾性による緩和挙動	18
4-2-1 クリープ変形	18
4-2-2 応力緩和	19

第 5 章 構成方程式の構築	25
5-1 モデルの仮定	25
5-2 粘弾性効果の導入	26
5-3 構成方程式の構築	27
5-4 構成方程式の検証	29
第 6 章 結言	36
参考文献	37
謝辞	38
Appendix 粘弾性による緩和挙動	39
I クリープ変形	39
II 応力緩和	40

第1章 緒言

現在，樹脂材料は1万種以上存在しており，新たな機能性を有する樹脂材料の開発が行われ続けている⁽¹⁾．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，製品の軽量化のため使用されている．さらに樹脂材料は電気絶縁性や耐薬品性といった金属材料とは異なる特性を備えているため，工業分野のみならず医療，航空宇宙分野でも利用されている．樹脂材料は成形過程において形状の自由度が高いため，様々な形状の製品へ加工される．樹脂材料のなかでも熱可塑性樹脂材料は熱硬化性樹脂材料より安価で，リサイクルを容易にできるため，今後更なる利用拡大が期待されている．

一般に機械構造用部品を設計するためには負荷に対する変形挙動の予測が要求される．つまり，熱可塑性樹脂材料を用いた機械構造用部品を設計する際，変形挙動を予測するために応力とひずみの関係を数理化した構成方程式が必要である．樹脂材料は組成や構造，製造方法といった多数の因子によって異なった変形挙動を示しうするため，多様な熱可塑性樹脂材料に対して変形挙動を予測できる構成方程式の構築が望まれる．さらに熱可塑性樹脂材料は単純負荷条件の違いによっても機械的性質が異なるため，垂直応力による変形挙動だけでなく，せん断応力による変形挙動に関する調査も重要である．

樹脂材料は弾性と粘性を合わせた粘弾性を有しており，緩和現象として荷重と変形の関係に強い影響を与える．したがって，熱可塑性樹脂材料の単純負荷条件下の構成方程式を構築する際，粘弾性について当然考慮する必要がある．

そこで本研究では変形挙動の異なるポリメタクリル酸メチル(Polymethyl methacrylate, PMMA)樹脂，ポリカーボネート(Polycarbonate, PC)樹脂及びポリアミド6(Polyamide 6, PA6)樹脂を用いて，各種単純負荷条件下において熱可塑性樹脂材料の機械的性質と緩和挙動を調査し，熱可塑性樹脂材料の構成方程式の構築を目指した．

本論文は以下のとおりに構成されている．第2章で熱可塑性樹脂材料の特性や材料の変形といった本研究に関わる基礎的な知見を述べる．第3章では構成方程式を構築するために実施した実験方法について述べる．第4章で力学試験の結果および考察を示し，第5章には実験結果に基づいて，ポリメタクリル酸メチル樹脂，ポリカーボネート樹脂及びポリアミド6樹脂における構成方程式の構築方法について提示し，構成方程式について検証した．

第2章 理論

2-1 高分子材料⁽²⁾

高分子材料は巨大分子である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。高分子材料のなかでもポリアミドのように水素結合とファン・デル・ワールス結合で結びついている樹脂材料が存在する。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。電気陰性度の大きい原子が水素原子を引きつけることによって生じる水素結合の結合エネルギーは2~7kcal/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、ポリマー分子内のモノマー間よりもポリマー分子同士の結合力が弱いため、ポリマー分子間で破壊していく。分子間の結合力は分子間の距離によっても変化し、分子間距離が離れるにしたがって結合力は小さくなる。たとえば、温度が高くなり、分子運動が活発になると分子間距離は離れるため、分子間結合力は小さくなる。また高分子材料に添加剤を加えるとポリマー分子間に入り、分子間距離が離れるため、強度は小さくなる。ファン・デル・ワールス結合の結合力は分子間距離の6乗に反比例するといわれている。加えてポリマー分子間の絡み合いも強度に関係する。ポリマー分子の長さが長くなると（分子量が大きいと）、分子の絡み合いは多くなるため、強度は大きくなる。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。

2-2 熱可塑性樹脂材料⁽¹⁾⁽³⁾

樹脂材料（プラスチック）は熱可塑性樹脂材料と熱硬化性樹脂材料の2種類に大別される。熱可塑性樹脂材料となるのは高い分子量の線状の高分子であり、常温では固体であるが加熱すると融液となる。これを適当な型に入れて冷却すると固化して成型品が得られる。熔融-固化の過程は可逆的に行うことができるため、様々な形の成形品や多様な成形加工が可能であり、大量生産に適している。また、成形品を延伸したり曲げたりする二次加工も容易である。

2-2-1 汎用プラスチック⁽¹⁾⁽³⁾

樹脂材料の中で生産量の最も多いものが汎用プラスチックであり、樹脂材料の総生産量の約60%を占める。汎用プラスチックはポリマーの分子鎖が炭素原子のみで構成された単純な構造を有する。また、連続使用温度100℃未満、引張強さ50MPa未満の樹脂材料である。代表的な汎用プラスチックとしてポリエチレン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどが挙げられる。前述の通り、本研究ではポリメタクリル酸メチル樹脂を用いた。

2-2-2 エンジニアリングプラスチック⁽¹⁾⁽³⁾

汎用プラスチックに比べて強度、耐摩耗性や耐熱性といった機械的性質に優れている樹脂材料である。エンジニアリングプラスチックは連続使用温度100～150℃、引張強さ50MPa以上である。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。前述の通り、本研究ではポリカーボネート樹脂とポリアミド樹脂を用いた。

2-3 ポリメタクリル酸メチル樹脂⁽⁴⁾

2-3-1 定義および構造

アクリル樹脂という語源はアクリロ基を有する化合物を主原料とした合成樹脂の総称である。現在のプラスチック分野でのアクリル樹脂はメタクリル酸メチルを主原料とする合成樹脂の総称を示す。メタクリル酸メチルは炭素間に二重結合を有する無色透明な液状物質である。二重結合は紫外線、重合開始剤あるいは重合触媒の作用下において付加重合反応を起こし、数百万個から数万個のメタクリル酸メチルが結合した無色透明のポリメタクリル酸メチルを生ずる（図 2-1(a)）。ポリメタクリル酸メチルは炭素、水素、酸素のみで構成される線状のポリマーであり、加熱すると約 100°C で軟化し、さらに熱を加えるとゴム状態となる。ポリメタクリル酸メチルのなかでも、モノマーユニットの立体的配置によってポリマーの性質は大きく異なるとされている。

2-3-2 特性および用途

(1) 無色性, 透明性

ポリメタクリル酸メチル樹脂は現存する樹脂材料の中で、最も無色性、透明性が高い。すなわち可視光線は全波長にわたりほとんど吸収されない。特に鑄込みポリメタクリル酸メチル樹脂の透明性は高く 2m 以上の厚さになっても十分な透視が可能である。また紫外線も 2700 Å まで透過する。

(2) 成形性

鑄込みのポリメタクリル酸メチル樹脂板は、無機ガラス面上で鑄込み重合されるため、表面の平滑性は極めて良好であり、完全な鏡面状態が得られる。また射出成形によって得られる成形品も極めて美しい成形面が得られる。加えて切削や切断された部分も研磨により十分光沢の高い表面が得られる。

(3) 有機溶剤の影響

ポリメタクリル酸メチル樹脂はケトン、塩素化炭化水素、芳香素族炭化水素、エステル類に溶解性である。またアルコールおよび塩化炭素類には膨潤性である。溶解性のない膨潤性の有機液体あるいはその蒸気によっても樹脂の表面状態は悪化する。また内部ひずみや外力によってグレーズやクラックが生ずる。

以上の特性からアクリル樹脂は航空機の風防ガラスにはじまり、広告塔、娯楽用建築物の屋根、水族館の水槽といった大型の建築物から義歯、義歯床といった小型なものまで幅広く利用されている。

2-4 ポリカーボネート樹脂⁽⁵⁾

2-4-1 定義および構造

ポリカーボネートとは炭酸エステル結合を分子主鎖中に有する高分子の総称である。炭酸エステル結合に含まれる組成の種類によって脂肪族、芳香族、脂肪族-芳香族に分類できる。現在工業的に生産されているポリカーボネートは芳香族ポリカーボネートである。工業的に有用な製造方法の代表例としてエステル交換法とホスゲン法が挙げられる。エステル交換法は高温下でジオキシ化合物（ビスフェノール A）と炭酸ジエステル化合物を溶融し、のち減圧下で生成されるモノオキシ化合物を除去しながらエステル交換反応させる合成法である。ただし、この合成法では高分子量の生産が困難である。ホスゲン法は酸結合剤及び有機溶剤の存在下でジオキシ化合物（ビスフェノール A）とホスゲンを反応させる合成法であり、ポリカーボネート樹脂製造の主流となっている。以下にホスゲン法によるポリカーボネート樹脂の合成プロセスを示す（図 2-1(b)）

2-4-2 特性および用途

(1) 力学的特性

広い温度範囲にわたって大きな変化のない優れた引張、曲げ、圧縮、せん断強度を有する。

(2) 耐衝撃性

環境条件により延性破壊と脆性破壊の二様相を呈するが、脆性破壊においてもポリカーボネート樹脂は他の樹脂材料よりも高い値を示す。

(3) 電気絶縁性

ポリカーボネートは極性が小さく、吸水性が小さいことなどから広い温度範囲にわたって安定した優れた電氣的性質を示す。

以上の特性からランプのハウジングやバッテリーケースといった電気電子用部品をはじめ、ねじやバルブといった機械部品に多く利用されている。

2-5 ポリアミド 6 樹脂⁽⁶⁾

2-5-1 定義および構造

ポリアミド (Polyamide) 樹脂とはアミド結合 ($-\text{CONH}-$) を有する直鎖状高分子である。なかでも脂肪族鎖を主とするポリアミド樹脂をナイロン (Nylon) 樹脂と呼ぶ。ナイロン樹脂の語源は DuPont 社が世界に初めて発表したときに名付けたものであり、現在では一般名として用いられている。ナイロン樹脂にはポリアミド 6, ポリアミド 66, ナイロン 11 といったいくつかの種類が存在しており、数字によって構成単位中の炭素数が異なる。たとえばポリアミド 6 樹脂の場合、6 つの炭素を基準として構成されている樹脂材料であることを意味する。ポリアミド 6 樹脂は主にラクタムの開環重合によって製造される (図 2-1(c))。ポリアミド 6 樹脂は炭素, 水素, 酸素, 窒素で構成され、直鎖状高分子であることから単純なポリマー構造を有する樹脂材料である。

2-5-2 特性および用途

(1) 耐摩耗性

ポリアミド 6 樹脂は摩耗性に優れており、すべりをともなう部品に使用される。無潤滑状態でも使用が可能であり、騒音が小さい。

(2) 耐薬品性

ポリアミド 6 樹脂は化学薬品に対して強い傾向を示す。特にガソリン, 潤滑油に対して強い抵抗性をもつ。

(3) 耐衝撃性

ポリアミド 6 樹脂は他の樹脂材料と比較して高い靱性を有しているため、衝撃強さが大きい傾向にある。水分を吸収した状態ではさらなる衝撃強さが見込める。

以上の特性からポリアミド 6 樹脂は自動車部品のパイプやタンク類をはじめとして歯車, 軸受, スペーサー, カムといった機械部品に多く利用されている。またフィルムやモノフィラメントとしてもよく利用されている。

2-6 粘弾性⁽²⁾⁽⁷⁾

樹脂材料は弾性と粘性の両方の性質をもつ粘弾性が挙げられる。樹脂材料が粘弾性を示すのは、樹脂材料が巨大分子(ポリマー)の集合体であることに起因する。ポリマー分子の集合体に力が加わると、分子の原子間距離、結合角が瞬間的に変位して弾性ひずみが発生し、時間が経過するとポリマー分子間で塑性変形(せん断降伏変形)によるひずみが生じる。前者は時間に依存しない可逆的な弾性変形であり、後者は時間に依存する不可逆な粘性変形である。粘弾性モデルはスプリング(弾性)の要素とダッシュポット(粘性)の要素の組み合わせであらわされる。基本的なモデルとして(a)Maxwell(マックスウェル)モデルと(b)Voigt(フォクト)モデルで図2-2に示される。ここでスプリングのばね定数を E 、ダッシュポットの粘度を η とする。マックスウェルモデルにおいて各要素に加わる応力は等しいため、以下に示す数式が成立する。

$$\sigma = Ex_1 = \eta \frac{dx_2}{dt}$$

$x_i(i=1,2)$ は各要素内の長さをあらわす。各要素のひずみの関係から以下の数式が得られる。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt}$$

したがって、上式について境界条件をもとに積分すると以下の数式が得られる。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau^*}\right)$$

ここで、 σ_0 は初期応力、 τ^* は緩和時間を示す。フォクトモデルにおいて各要素のひずみの関係から、以下に示す数式が成立する。

$$\sigma = Ex + \eta \frac{dx}{dt}$$

したがって、上式について境界条件をもとに積分すると以下の数式が得られる。

$$x = \frac{\sigma}{E} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau^*}\right) \right\}$$

ここで、 τ^* は緩和時間を示す。応力やひずみはそれぞれ時間について関数化できるもののポリマー分子は多分子性であるため、これらの要素を組み合わせた複雑な関数としてあらわされる。また、粘弾性は時間だけではなく温度によっても変化する。温度が高い場合はポリマー分子間が塑性変形しやすく、時間に依存している粘性に基づく変形が起こりやすくなる。一方、温度が低い場合には弾性に基づく変形が支配的になる。したがって力学的特性は時間や温度に依存しており、樹脂材料を用いた部品の機械設計において粘弾性に基づくクリープ特性や応力緩和特性を考慮しなければならない。

2-6-1 クリープ特性⁽⁷⁾⁽⁸⁾

材料に一定の応力を加え、材料の変形は時間とともに増加するクリープ(creep)現象を示す。一般に緩和ひずみと時間との関係を示すクリープ曲線(creep curve)は主に次に示す3つの領域に分けられる。

領域Ⅰ：遷移クリープ (transient creep) または第1期クリープ (primary creep)

負荷直後からひずみ速度がしだいに減少する部分で、ひずみ速度は一定値に到達する。

領域Ⅱ：定常クリープ (steady state creep) または第2期クリープ (secondary creep)

ひずみ速度がほぼ一定となる部分で、長期にわたって継続する。

領域Ⅲ：加速クリープ (accelerating creep) または第3期クリープ (tertiary creep)

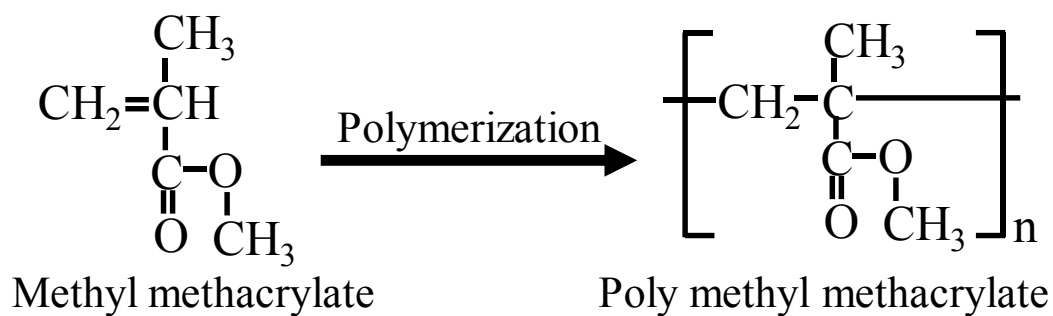
クリープ曲線が上向きに曲がり、ひずみ速度は急に増加し破断に至る部分で短い時間で終了する。

クリープ試験の大部分は単軸引張について行われているが、クリープ曲線は圧縮、曲げ、ねじりあるいは複合負荷状態でも認められている。クリープ変形は負荷応力と温度に強く依存するとされている。

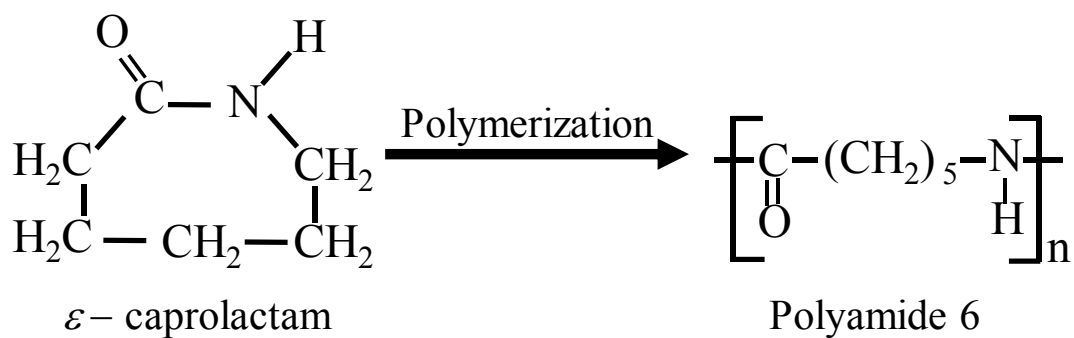
2-6-2 応力緩和⁽²⁾

一定の変形量(ひずみ)を与えておくと、最初に発生した応力(初期応力)が時間とともに減少する現象である。

(a)



(b)



(c)

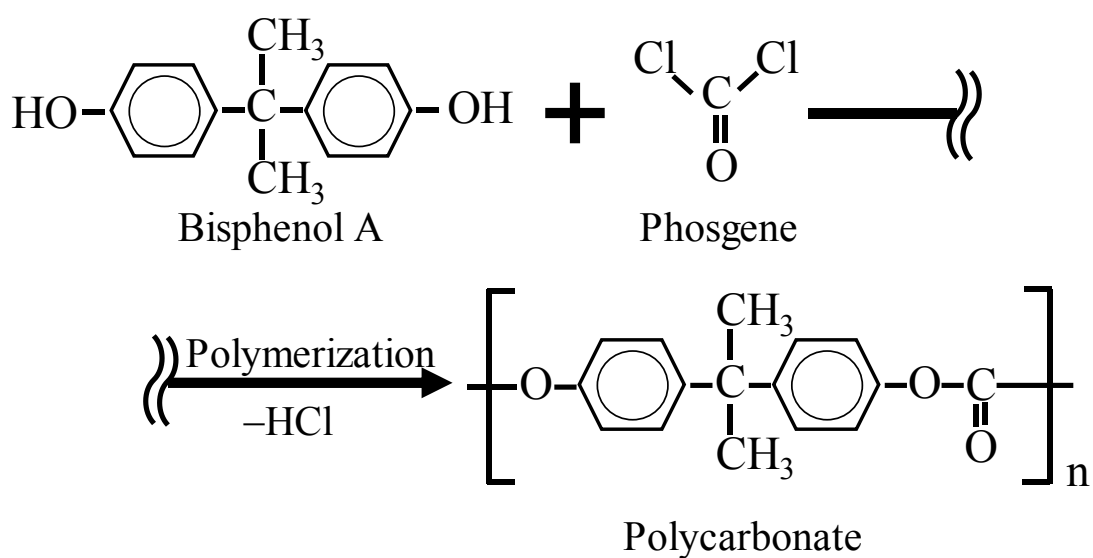


Fig.2-1 Polymerization flow and Structure of (a) polymethyl methacrylate, (b) polycarbonate and (c) polyamide 6.

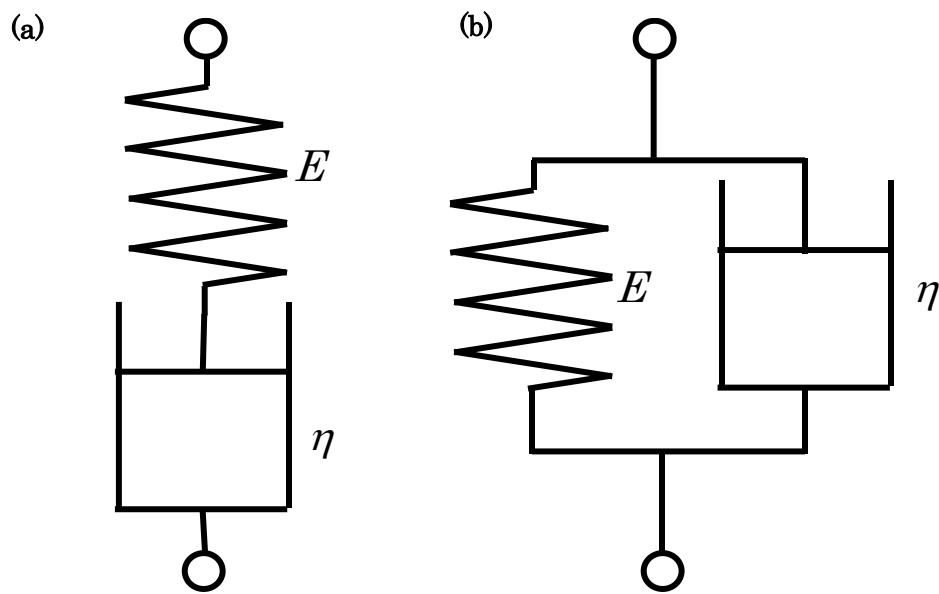


Fig.2-2 (a) Maxwell model and (b) Voigt model.

第3章 実験方法

本章では、熱可塑性樹脂材料の構成方程式を構築するために本研究で用いた熱可塑性樹脂材料と各種力学試験の手法について詳細に述べる。

3-1 試験片

本研究では変形挙動の異なる複数の樹脂材料で機械的性質を調査し、比較しながら構成方程式を構築するために、試験片材料には単純な分子構造を有するポリマーで形成され、汎用プラスチックとして利用されているPMMA樹脂、エンジニアプラスチックとして利用されているPC樹脂、PA6樹脂を用いた。図3-1に単軸引張、単純ねじり試験で用いたの試験片形状及び寸法を示す。単軸引張、単純ねじりの試験片(図3-1)は標線間外径 $\phi 10\text{mm}$ 、標線間内径 $\phi 8\text{mm}$ 、標線間距離 15mm の中空丸棒形状とした。試験片の両端は力学試験機に取り付けるためにM16のねじ切り加工を施した。また両端ねじ部には、ねじりによるトルクを標線間部に伝えるために面取りを行った。試験片について切削痕が力学試験に影響を及ぼさないようにするため、標線間部の外表面及び内表面に表面研磨を施した。

後述するとおり、本研究では抵抗線箔ひずみゲージを使用した。試験片にひずみゲージを貼り付けるにあたり、機械加工後に小型超音波洗浄機 VC-1 (アドバンス・アルファ製) を用いて試験片表面の洗浄を行った。PC樹脂、PA6樹脂には工業用エタノールを使用し、有機溶剤の影響を受けやすいポリメタクリル酸メチル樹脂は蒸留水による洗浄とした(2-5節)。洗浄後、試験片とひずみゲージの接着効果を高めるために表面処理剤 S-9B (共和電業製) を各試験片の標線間中央部に塗布した。ひずみゲージを試験片に貼り付ける際には、ひずみゲージ用の常温硬化型瞬間接着剤を使用した。最初に常温硬化型瞬間接着剤 CC-36 (共和電業製) をひずみゲージに滴下し、標線間中央部をおよそ2分間加圧することで貼り付けた。その後常温硬化型瞬間接着剤 CC-33A (共和電業製) を貼り付けたひずみゲージの上に滴下し、再度1分間加圧することで固定性を高めた。

3-2 力学試験

負荷条件によって機械的性質が異なるため、熱可塑性樹脂材料の構成方程式の構築のために単軸引張、単純ねじりといった単純荷重条件下における変形挙動について調査することを重要視した。単軸引張および単純ねじり試験では、力学試験機のプルロッド(図3-2)に試験片(図3-1)のねじ部を嵌合し、押え板で強固に締結した。プルロッドを備えたクロスヘッドを軸方向に移動させることで引張負荷を加えた。試験機のプルロッ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

よっ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。すなわち単純ねじり試験片（図 3-1）には軸力とともにねじり負荷を複合的に与えることも可能である。

力学試験には、複合負荷力学試験機 Autograph AG-G20kN（島津製作所製，図 3-4，図 3-5）を使用した。本試験機の引張/圧縮負荷部には最大荷重 $\pm 5\text{kN}$ のロードセルを，ねじり負荷部に最大トルク $\pm 10\text{N}\cdot\text{m}$ のトルクセルを備えている。軸応力 σ [MPa]およびせん断応力 τ [MPa]はロードセルによって計測された軸方向の荷重 W [N]およびトルクセルによって計測されたトルク T [N \cdot mm]から次式で算出した。

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

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

d_{out} [mm]は標線間外径， d_{in} [mm]は標線間内径をあらわしている。また本試験機は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節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。クロスヘッド速度は $\pm 0.05\text{mm}/\text{min}$ から $\pm 1000\text{mm}/\text{min}$ の範囲，ねじり速度は $\pm 0.36\text{deg}/\text{min}$ から $\pm 3600\text{deg}/\text{min}$ の範囲で設定可能である。クロスヘッド速度およびねじりの速度の精度は定常状態において $\pm 0.5\%$ 以内に抑えられている。したがって表記の範囲内での精度よく定クロスヘッド速度試験が可能である。

本試験機はロードセルおよびトルクセルからのフィードバックにより定荷重速度または定トルク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 \cdot 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あるいは定回転速度制御によって負荷し，定荷重条件を維持することでクリープ特性について調査す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ではいずれもプルロッド取り付け部の変形が生じたため，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。そこで本研究ではひずみの測定に抵抗線箔ひずみゲージを用いた。軸方向のひずみ計測には KFG および KFEL タイプのひずみゲージ（共和電業製）を使用し，せん断のひずみ計測には KFG タイプのクロスゲージ（共和電業製）を使用した。図 3-6，図 3-7 はそれぞれ軸方向のひずみとせん断ひずみの測定方法を示したものである。軸方向ひずみは y 軸から θ 傾いて貼り付けられたひずみゲージによって計測されるひずみを ε ， x 軸方向のひずみ ε_x ， y 軸方向のひずみ ε_y ，せん断ひずみ γ とすると，

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) + \frac{1}{2}(\varepsilon_x - \varepsilon_y) \cos 2\theta + \frac{1}{2}\gamma \sin 2\theta \quad (3-3)$$

とあらわされる。図 3-7 に示したひずみゲージ 1，2 より計測されるひずみをそれぞれ ε_1 ， ε_2 とすると， ε_1 ， ε_2 それぞれ式(3-3)の θ に 45° ， -45° を代入して得られる。せん

断ひずみ γ は、図 3-7 に示すせん断方向を正として、次式であらわされる。

$$\gamma = \gamma_{xy} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (3-4)$$

図 3-8 に実験システムの概略図を示す。ロードセルおよびトルクセルの信号と、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）から出力された信号はセンサインターフェース PCD-320A（共和電業製）を通じて A/D 変換され、同期出力された荷重、トルクおよびひずみのデータをそれぞれパーソナルコンピュータで採取した。

3-3 力学試験条件

3-3-1 ひずみ速度条件

多くの熱可塑性樹脂材料はひずみ速度依存性を有すると報告されている⁽²⁾。各種熱可塑性樹脂材料の機械的性質に対するひずみ速度依存性を明らかにするため、力学試験機のクロスヘッドおよび回旋部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における応力 - ひずみ関係を調査した。3-2 節で述べたように試験片と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、ひずみゲージから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。本研究ではひずみ速度を $6.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ から $4.6 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ の範囲で変更した。

3-3-2 クリープ試験及び応力緩和試験

3-2 節で述べたように本研究で用いた力学試験機はロードセルなどの力学センサからの信号のフィードバックにより一定荷重速度試験を行うことが可能である。負荷途中において、荷重速度を制御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。また、ひずみゲージから得られるひずみ量をもとに力学試験機に備わっているコントロールパネル（図 3-4）でクロスヘッド速度を制御することで単位時間あたりのひずみの変動を停止させ、定ひずみ状態下も再現することができる。

この定応力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ことでクリープひずみを調査することが可能である。すなわち各種熱可塑性材料のクリープ変形挙動を詳細に調べることができる。クリープひずみ及び緩和応力の大きさは保持する応力またはひずみと、その応力またはひずみ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ため、ひずみ速度を $1.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ と $1.0 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ の 2 条件とした。また、緩和挙動に対する与えた負荷の影響を明らかにするため、各種熱可塑性樹脂材料の単軸引張及び単純ねじり試験において保持する応力またはひずみを変更した。保持した応力またはひずみについて表 3-1 に示す条件とした。

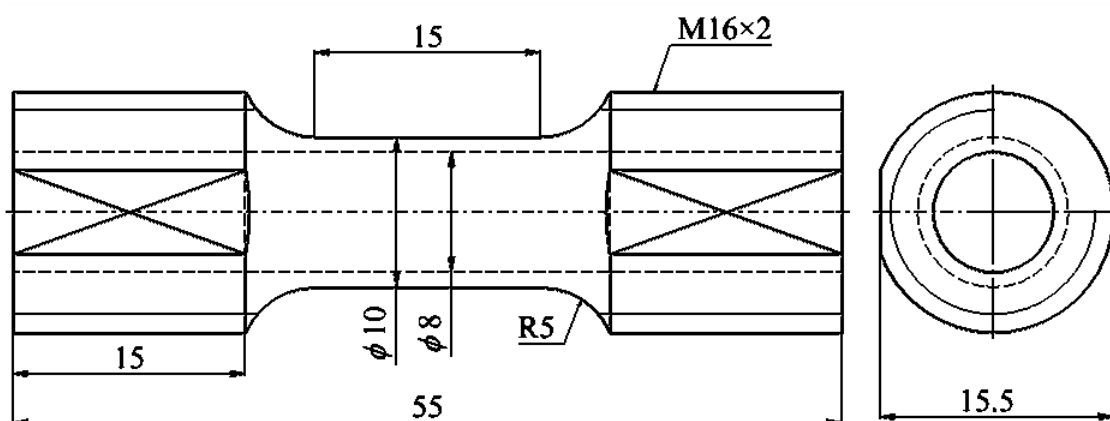


Fig.3-1 Shape of specimens.

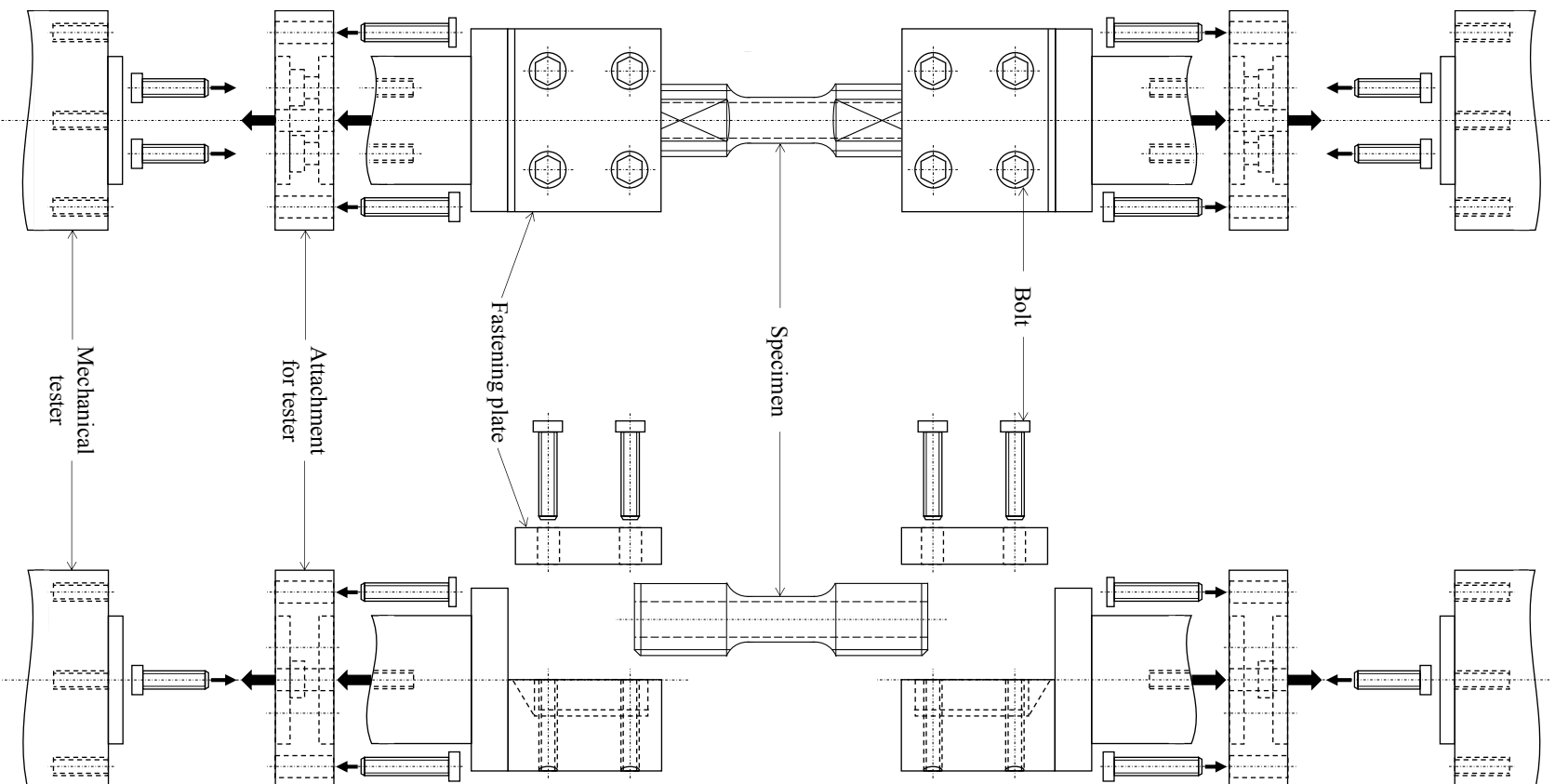


Fig.3-2 Jig for tensile and torsional test.

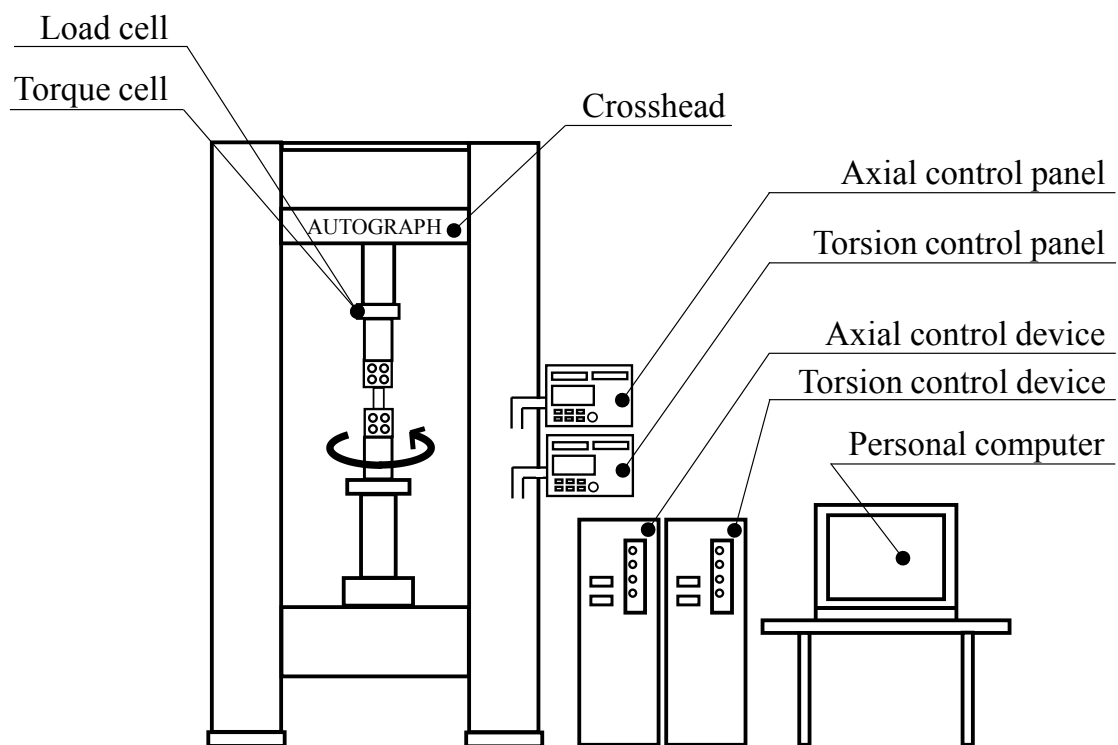


Fig.3-4 Autograph AG-G20kN system.



Fig.3-5 Autograph AG-G20KN.

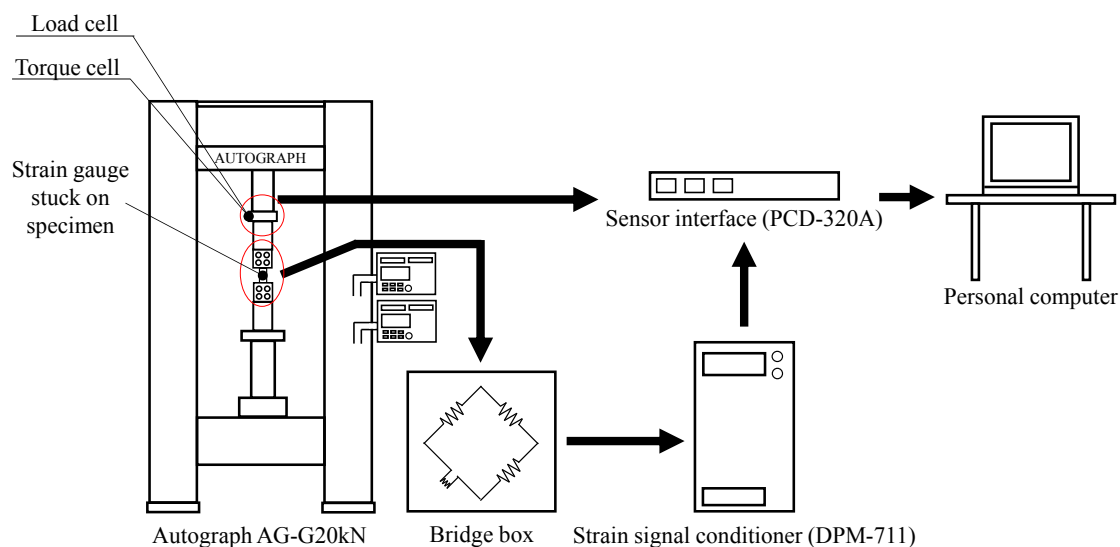


Fig.3-8 Scheme of load and strain measurement system.

Tab.3-1 Loading condition of creep test and relaxation test.

(a) $\dot{\epsilon} = 1.0 \times 10^{-2} s^{-1}$

Load	Materials	Stress level for creep test [MPa]				Strain level for relaxation test (%)				
Tensile	PMMA	20	31	54	60	0.5	1.2	2.2	–	–
	PC	20	41	68	–	0.5	1.1	2.1	–	–
	PA6	30	43	71	77	0.3	1.3	2.3	6.1	8.4
Torsion	PMMA	30	35	41	48	1.3	3.1	5.2	–	–
	PC	14	18	28	–	1.1	3.9	5.0	–	–
	PA6	13	22	30	41	1.2	3.0	5.9	–	–

(b) $\dot{\epsilon} = 1.0 \times 10^{-4} s^{-1}$

Load	Materials	Stress level for creep test [MPa]				Strain level for relaxation test (%)		
Tensile	PMMA	20	26	38	54	0.5	1.0	2.0
	PC	12	25	36	–	0.5	1.0	2.0
	PA6	20	41	60	76	1.0	2.0	–
Torsion	PMMA	14	19	28	36	1.0	3.0	5.0
	PC	7.4	14	27	–	1.0	3.0	6.0
	PA6	9.9	20	27	40	1.0	6.0	–

第4章 実験結果及び考察

本章では、熱可塑性樹脂材料の構成方程式の構築に必要な機械的性質と粘弾性挙動を明らかにするためにPMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂を用いて行った各種力学試験の実験結果及び考察を示す。

4-1 応力-ひずみ関係

PMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂に対して行った単軸引張、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)に示す。縦軸に公称応力[MPa]、横軸に公称ひずみ(%)を示す。また細線は低速のひずみ速度、太線は高速のひずみ速度の実験結果である。PMMA樹脂は単軸引張試験において最大応力に達するとすぐに破断する脆的な挙動を示した。PC樹脂は単軸引張試験において最大応力に達したのち、軟化挙動を示した。さらに応力が一定の状態ではひずみが増大した。一方、PA6樹脂は引張、せん断といったいずれの荷重条件においても延性金属材料によくみられる加工硬化のような屈曲を示し、大きな変形が認められた。

PMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂はいずれも線形的なフックの法則が成立する範囲が極めて小さな負荷の状態に限定され、非線形的な応力-ひずみ関係を示していた。3種類の熱可塑性樹脂材料はともに負荷の状態が大きくなるほどひずみの増分に対する応力増加が小さくなり、応力-ひずみ線図において傾きが緩やかになる傾向を示した。いずれの材料においても同じひずみ速度において任意のひずみに対する応力の大きさを比較すると、単軸引張試験の応力が単純ねじり試験の応力よりも高くなる傾向が認められた。PMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂は変形速度に応じて無負荷状態からの傾きが異なり、ひずみ速度が速いほど特定のひずみにおける応力は必ず高くあらわれていた。

なお、一般的に熱可塑性樹脂材料の降伏点は応力-ひずみ曲線上の極値または変曲点を意味するため、本研究において構成方程式を構築する範囲は降伏点までの範囲とする⁽¹⁰⁾。

4-2 粘弾性による緩和挙動

4-2-1 クリープ変形

図4-2から図4-4に特定の応力を保持する単軸引張または単純ねじり試験におけるPMMA樹脂あるいはPC樹脂のクリープ特性を代表的に示す。縦軸は定応力状態下のクリープひずみ(%), 横軸は応力を一定に保持しはじめてからの経過時間[sec]をあらわしている。また、応力保持開始時のひずみを負荷の状態として図中に示す。いずれの樹脂材料も応力を一定にするとクリープひずみを生じる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ひずみの増分に対して、これらの熱可塑性樹脂が自発的に状態を緩和させる効果を意味する。PMMA 樹脂、PC 樹脂及び PA6 樹脂はいずれの負荷条件においても時間の経過とともに定応力状態下のクリープひずみが上限値に漸近する傾向が認められた。

図 4-2 では PMMA 樹脂及び PC 樹脂の単軸引張試験におけるクリープ特性を示す。異なる材料においてもクリープ変形の挙動を同一の数式であらわせることを示唆している。よって、構成方程式を構築する上で、クリープひずみの効果を加味する際は材料によらず、同一の形式で導入できると考えられる。

図 4-3 では PMMA 樹脂の単軸引張試験において異なるひずみ速度におけるクリープ特性を示す。同一のひずみ速度条件下においても、保持する応力が高くなるにつれてクリープひずみの大きさ及び緩和開始直後のクリープひずみ速度が大きくなる傾向が認められた。また、同一材料においてクリープひずみはひずみ速度依存性を有していることが示唆された。つまり、クリープひずみはひずみ速度と与えた負荷の状態に依存すると考えられる。よって、構成方程式を構築する上で、クリープひずみの挙動をあらゆる数式についてひずみ速度依存性と負荷の状態を加味しなくてはならない。

図 4-4 では PMMA 樹脂において単軸引張負荷及び単純ねじり負荷におけるクリープ特性を示す。同一材料において、負荷条件が異なると緩和開始直後のクリープひずみ速度が異なる。したがって、構成方程式の構築において負荷条件を加味しなくてはならない。

4-2-2 応力緩和

図 4-5 から図 4-7 に特定のひずみを保持する単軸引張または単純ねじり試験における PMMA 樹脂あるいは PC 樹脂の応力緩和を示す。縦軸は定ひずみ状態下の緩和応力 [MPa]、横軸はひずみを一定に保持しはじめてからの経過時間 [sec] をあらわしている。また、ひずみ保持開始時のひずみを図中に示す。いずれの樹脂材料もひずみを一定にすると応力緩和を生じる粘弾性挙動があらわれた。クリープひずみと同様の傾向が応力緩和においてもみとめられた。

図 4-5 では PMMA 樹脂及び PC 樹脂の単軸引張試験における応力緩和を示す。異なる材料でも同一の数式で応力緩和の挙動をあらわせることを示唆している。よって、構成方程式を構築する上で、緩和応力の効果を加味する際は材料によらず、同一の形式で導入できると考えられる。

図 4-6 では PMMA 樹脂の単軸引張試験において異なるひずみ速度での応力緩和を示す。同一のひずみ速度条件下においても、保持するひずみが大きくなるにつれて緩和応力の大きさ及び緩和開始直後の緩和応力速度が大きくなる傾向が認められた。同一材料において緩和応力の大きさはひずみ速度依存性を有していることが示唆された。つまり、

緩和応力はひずみ速度と与えた負荷の状態に依存すると考えられる。よって、構成方程式を構築する上で、緩和挙動についてはひずみ速度依存性と負荷の状態を加味しなくてはならない。

図 4-7 では PMMA 樹脂において単軸引張試験及び単純ねじり試験での応力緩和を示す。同一材料において、負荷条件が異なると緩和開始直後の緩和応力速度が異なる。したがって、構成方程式の構築において負荷条件による差異を加味しなくてはならない。

PMMA 樹脂, PC 樹脂及び PA6 樹脂のクリープ変形及び応力緩和に関する実験結果の全容を Appendix として本稿の末尾に掲載している。

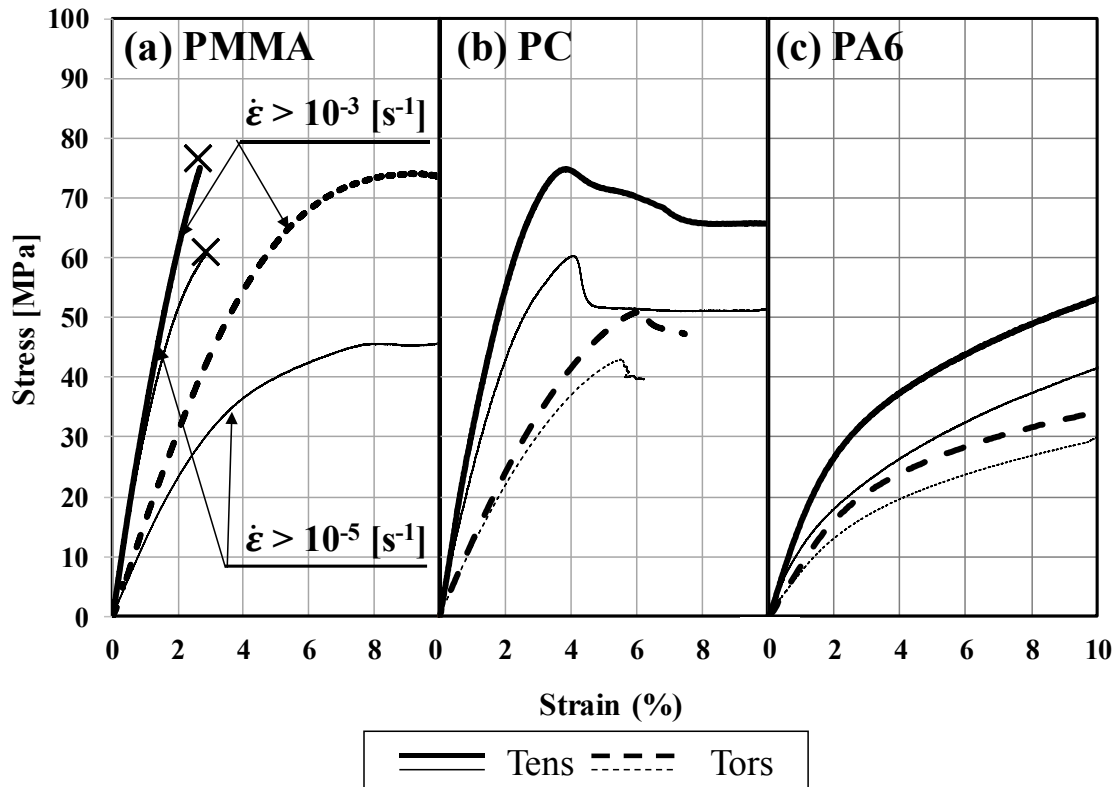


Fig.4-1 Stress-Strain curves of (a)PMMA, (b)PC, and (c)PA6 under single tension and simple torsional loading for two types strain rates.

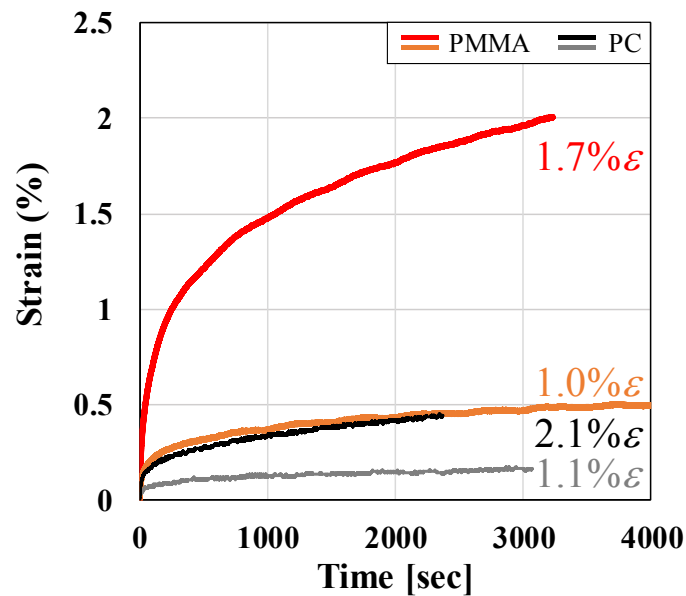


Fig.4-2 Creep behaviors of PMMA and PC under uni-axial tensile loading for $5.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$.

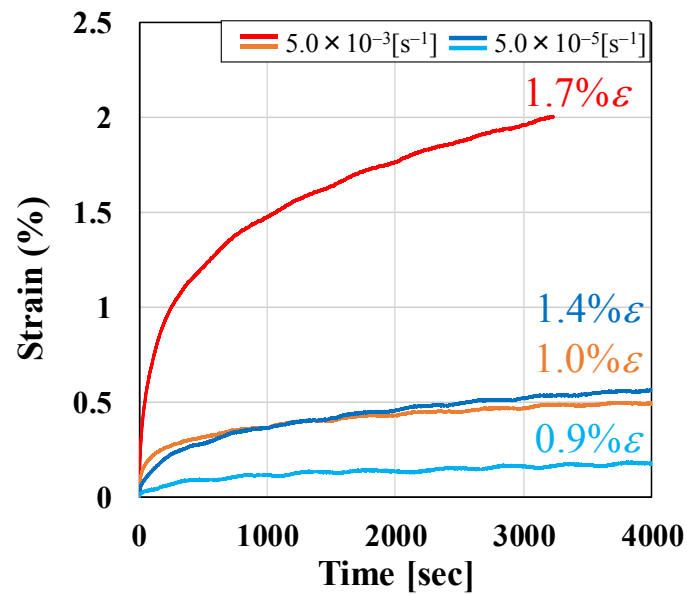


Fig.4-3 Creep behaviors of PMMA under uni-axial tensile loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

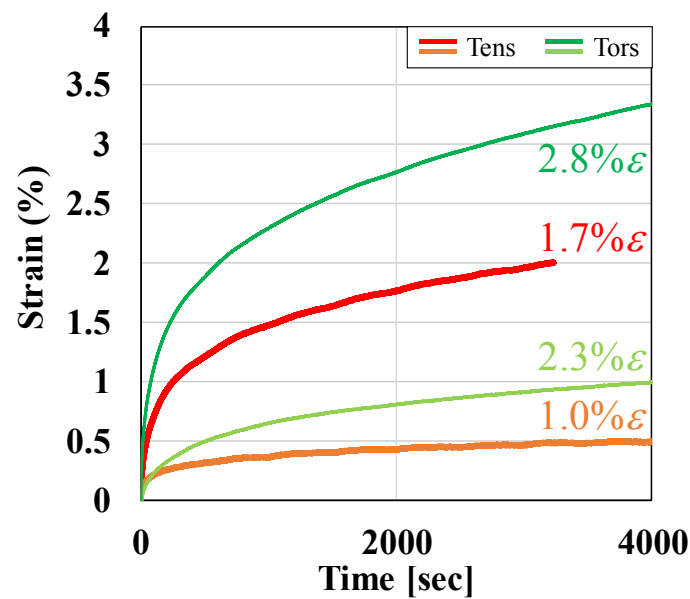


Fig.4-4 Creep behaviors of PMMA under uni-axial tensile loading and simple torsional loading for $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

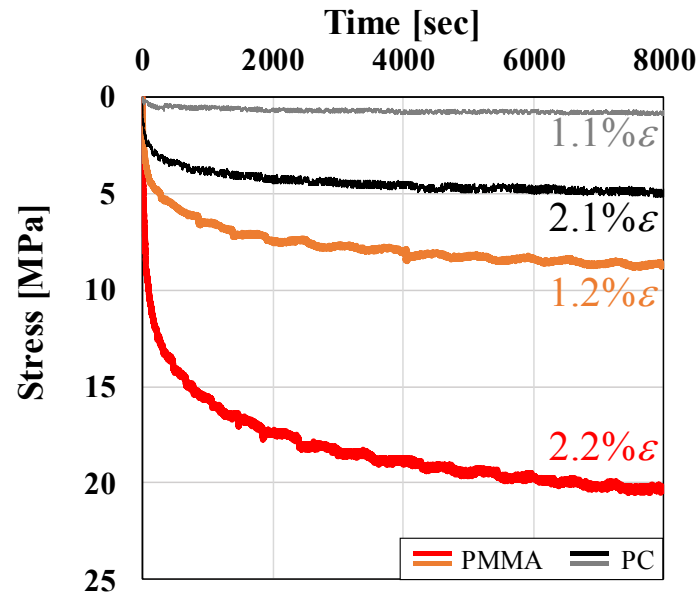


Fig.4-5 Relaxation behaviors of PMMA and PC under uni-axial tensile loading for $5.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$.

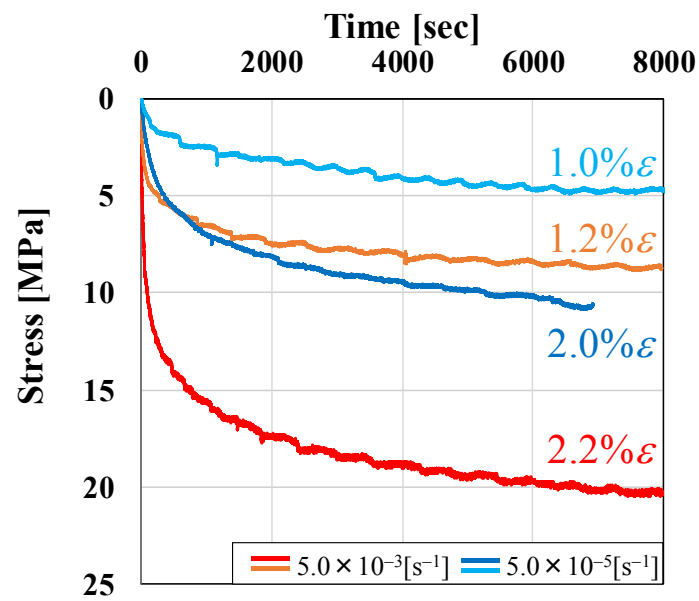


Fig.4-6 Relaxation behaviors of PMMA under uni-axial tensile loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

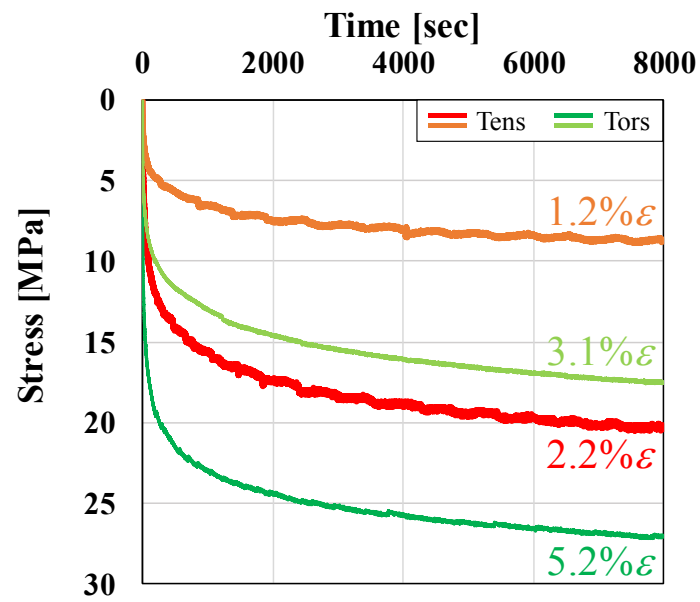


Fig.4-7 Relaxation behaviors of PMMA under uni-axal tensile loading and simple torsional loading for $5.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$.

第5章 構成方程式の構築

5-1 モデルの仮定

PMMA 樹脂, PC 樹脂及び PA6 樹脂は単軸引張, 単純ねじり試験において非線形性を示した (4-1 節). 変形挙動にあらわれる非線形性は変形中の応力またはひずみといった機械的応答によって変化することを意味している. そこで熱可塑性樹脂材料の構成方程式を構築する上で, まず応力-ひずみ関係について負荷の状態がほとんど等しいと考えられるほどの微小変形に基づいて考える. 微小変形中において微小応力増分 $d\sigma_{ac}$ は暫時的な弾性係数 \hat{E} と微小ひずみ増分 $d\varepsilon_{ac}$ の積によって与える (式(5-1)). 本研究では静的負荷試験を行ったため, 樹脂材料自体の温度の上昇は考えないものとする. また, 本章では単軸引張負荷の実験結果にもとづく構成方程式の構築手順を代表的に示す.

$$d\sigma_{ac} = \hat{E} d\varepsilon_{ac} \quad (5-1)$$

図 5-1 に示すように先行研究により暫時的な弾性係数 \hat{E} はひずみ速度, 負荷条件 (単軸引張・単純ねじり) 及び材料に依存することが示されている (式(5-2))⁹⁾. ひずみがある程度小さい領域では, あるひずみ速度に対する特定のひずみ量において \hat{E} の傾向はほとんど等しいため, \hat{E} に対するひずみの影響は考えなくてよい.

$$\hat{E} = \rho_n \left[\frac{\Delta\sigma_n}{1 + \exp\left\{-\beta \left(\log_{10} \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_b}\right)\right\}} + \sigma_{n,\min} \right] \quad (5-2)$$

5-2 粘弾性効果の導入

図 4-2 から図 4-7 に示されたクリープ特性及び応力緩和からいずれの樹脂材料も応力またはひずみを一定にするとクリープひずみ及び応力緩和を生じる粘弾性挙動があらわれた. クリープひずみ ε_c 及び緩和応力 σ_r は時間とともに増加し, 負荷の状態ごとに特定の上限值に漸近する傾向が認められた. すなわち外力による強制的なひずみ増分に対して, 本研究で用いた熱可塑性樹脂材料が自発的に負荷の状態を緩和させる効果をもつことを意味する. よって計測された微小ひずみ増分 $d\varepsilon$ には微小クリープひずみ増分 $d\varepsilon_c$ と応力増分を生み出す実質的なひずみの増分 $d\varepsilon_{ac}$ が含まれる.

$$d\varepsilon_{ac} = d\varepsilon - d\varepsilon_r$$

同様に計測された反力としての微小応力増分 $d\sigma$ には微小緩和応力変化 $d\sigma_r$ と実質的な微小応力増分 $d\sigma_{ac}$ が含まれると考えられる.

$$d\sigma_{ac} = d\sigma + d\sigma_r$$

したがって、変形の進行にともなって生じる実質的な微小応力増分 $d\sigma_{ac}$ は式(5-1)より、

$$d\sigma + d\sigma_r = \hat{E} (d\varepsilon - d\varepsilon_r) \quad (5-3)$$

とあらわされる。

4-2節に示すようにクリープ試験におけるクリープひずみ ε_r に対する時間の関係は負荷条件、負荷の状態及びその状態に到達するまでのひずみ速度によって異なっていた。図4-2から図4-4に示した応力を保持し始めてから生じるクリープひずみ ε_r と時間 t は Voigtモデルにもとづいて以下の数式であらわせる (図5-2)。

$$\varepsilon_r = a\{1 - \exp(-\phi t)\} \quad (5-4)$$

ϕ ($\phi < 1$)の次元は時間の逆数であり、 a は無次元量である。ただし ϕ 、 a は材料、負荷条件、負荷状態及びその状態に到達するまでのひずみ速度によって異なる。クリープひずみの増分は遷移クリープの領域で時間の経過とともに小さくなる。すなわち、緩和開始直後のクリープひずみ速度が最大値を示す。ただし、いずれの材料についても負荷条件によらず、本研究で行った $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ と $5.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度に対して、応力保持開始直後の単位時間あたりのクリープひずみ速度は強制変位によるひずみ速度より常に小さかった。すなわち単純負荷試験において、力学試験機のクロスヘッドによる強制変位のひずみ速度に対して緩和の速度は遅く、緩和が十分に進行するよりもはるかに早い時間で材料の負荷状態が変わる。つまり、負荷状態は時々刻々と変化していくため、緩和開始直後の非常に短い時間について考えればよい。よって、式(5-4)において微小時間増分 dt と微小クリープひずみ増分 $d\varepsilon_r$ について、マクローリン展開すると

$$d\varepsilon_r = a \cdot \exp(-\phi t) \sum_{i=1}^n \frac{1}{i!} (-1)^{i-1} \phi^i (dt)^i$$

とあらわされる。 dt は微小であるから、 $dt^2 \cong 0$ とみなすことができ、第2項以降の項を無視して整理すると、微小クリープひずみ増分 $d\varepsilon_r$ は、

$$\begin{aligned} d\varepsilon_r &= a\phi dt \\ &= \mu dt \end{aligned} \quad (5-5)$$

とあらわされる。式(5-5)の μ は負荷条件、負荷の状態及びその負荷に到達するまでのひずみ速度に依存している緩和開始直後のクリープひずみ速度として見出せる。また、4-2節に示すように応力緩和試験における緩和応力 σ_r に対する時間の関係も負荷条件、負荷

の状態及びその状態に到達するまでのひずみ速度によって異なっていた。図4-5から図4-7で示したひずみを保持し始めてから生じる緩和応力 σ_r と時間 t はMaxwellモデルにもとづいて以下のような数式であらわせる(図5-3)。

$$\sigma_r = b\{1 - \exp(-\psi t)\}$$

ψ ($\psi < 1$)の次元は時間の逆数であり、 b は応力の次元を有する。ただし ψ 、 b は材料、負荷条件、負荷状態及びその状態に到達するまでのひずみ速度によって異なる。また、緩和開始直後の微小緩和応力変化 $d\sigma_r$ に対する微小時間増分 dt の関係は微小クリープひずみ増分 $d\varepsilon_r$ と同様に求めると、

$$d\sigma_r = \nu dt \tag{5-6}$$

とあらわせる。式(5-6)の ν は負荷条件、負荷の状態及びその負荷に到達するまでのひずみ速度に依存している緩和開始直後の緩和応力速度として見出せる。同一材料において係数 μ 、 ν は与えた負荷と変形速度をひずみ ε で整理すると、 ε の関数として $\mu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 、 $\nu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ とあらわせる。ただし、添え字 $cond$ は係数 μ 、 ν が負荷条件によって異なることをあらわす。以上の式(5-3)、(5-5)、(5-6)をまとめると

$$d\sigma + \nu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})dt = \hat{E}\{d\varepsilon - \mu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})dt\} \tag{5-7}$$

とあらわすことができる。ただし、緩和挙動に関する係数 $\mu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 、 $\nu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ を樹脂材料ごとに決定する必要があるため、以下ではこの構成方程式の基礎式(5-7)をもとにPMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂の構成方程式を構築する。

5-3 構成方程式の構築

PMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂では負荷の状態に対する緩和挙動に関する係数 $\mu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 、 $\nu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ は異なっていた。

図5-4にPMMA樹脂の緩和挙動に関する係数 $\mu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 、 $\nu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ と与えたひずみ量の関係を示す。(a)は縦軸に $\mu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})[s^{-1}]$ を、(b)は縦軸に $\nu(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) [MPa \cdot s^{-1}]$ を示し、横軸に緩和開始直後の初期ひずみ(%)をあらわす。PMMA樹脂において与えたひずみ量に対して $\mu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ は線形関係であらわせることができ、 $\nu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ は二次関数であらわせる。

$$\mu = B\varepsilon \tag{5-8}$$

$$\nu = C\varepsilon^2 \tag{5-9}$$

図5-5にPC樹脂の緩和挙動に関する係数 $\mu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 、 $\nu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ と与えたひずみ量の関係を示す。(a)は縦軸に $\mu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})[s^{-1}]$ を、(b)は縦軸に $\nu(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) [MPa \cdot s^{-1}]$ を示し、横軸に緩和開始直後の初期ひずみ(%)をあらわす。PC樹脂において与えたひずみ量に対して $\mu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ はPMMA樹脂と同様に線形関係であらわせる。一方、 $\nu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ は二次関数で近似できる。

$$\mu = B\varepsilon \tag{5-10}$$

$$\nu = C\varepsilon^2 \tag{5-11}$$

図5-6にPA6樹脂の緩和挙動に関する係数 $\mu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$, $\nu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ と与えたひずみ量の関係を示す。(a)は縦軸に $\mu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})[s^{-1}]$ を, (b)は縦軸に $\nu(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) [MPa \cdot s^{-1}]$ を示し, 横軸に緩和開始直後の初期ひずみ(%)をあらわす. PA6樹脂において与えたひずみ量に対して $\nu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ はPC樹脂と同様に二次関数であらわせる. 一方, $\mu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ は線形的に変化したのち, ある特定の上限值に漸近する傾向が示された. 負荷過程において与えたひずみと緩和のひずみ速度 $\mu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ との関係は次の関係式で近似できる.

$$\mu = P\{1 - \exp(-Q\varepsilon)\} \quad (5-12)$$

$$\nu = D\varepsilon \quad (5-13)$$

式(5-8), (5-10)はいずれも式(5-12)と同様の傾向を示すと予測されるが, 実際には小さなひずみで破断あるいはくびれを伴う不均質な変形を生じるため, 変形が遮断されて小さなひずみの領域での関数で近似することができる. また同様に式(5-13)は式(5-9), (5-11)と同様の傾向を示すと予測される. 各樹脂材料の $\mu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$, $\nu(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ の関数系内部の係数 B, C, D, P, Q は材料及び負荷条件で異なり, ひずみ速度に依存している. $d\varepsilon_{ac}$ 及び $d\sigma_{ac}$ に対する $d\varepsilon$ 及び $d\sigma$ の効果は必ずしもクリープ試験及び応力緩和試験における初期の微小クリープひずみ及び初期の微小応力緩和の大きさとは一致しないため, 緩和挙動の効果を与える係数 α を導入することで微小の応力増分 $d\sigma$ は

PMMA樹脂

$$d\sigma + \alpha C\varepsilon^2 dt = \hat{E}(d\varepsilon - \alpha B\varepsilon dt) \quad (5-14)$$

PC樹脂

$$d\sigma + \alpha C\varepsilon^2 dt = \hat{E}(d\varepsilon - \alpha B\varepsilon dt) \quad (5-15)$$

PA6樹脂

$$d\sigma + \alpha C\varepsilon^2 dt = \hat{E}(d\varepsilon - \alpha P\{1 - \exp(-Q\varepsilon)\}dt) \quad (5-16)$$

とあらわせる. 図5-7から図5-9で示すように同一の材料において, 係数 B, C, D, P, Q はひずみ速度に対する傾向を有していることが示唆される. PMMA樹脂, PC樹脂及びPA6樹脂の係数 α にもひずみ速度依存性がみとめられた.

本研究ではクロスヘッド速度を一定として各種単純負荷試験を行ったため,

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \text{const.} \quad (5-17)$$

の関係があり、各種単純荷重条件下におけるPMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂の応力とひずみの関係は式(5-17)にもとづいて、式(5-14)、(5-15)、(5-16)を積分するとPMMA樹脂の構成方程式

$$\sigma = -\alpha \frac{C}{3\dot{\varepsilon}} \varepsilon^3 - \alpha \frac{B\hat{E}}{2\dot{\varepsilon}} \varepsilon^2 + \hat{E}\varepsilon \quad (5-18)$$

PC樹脂の構成方程式

$$\sigma = -\alpha \frac{C}{3\dot{\varepsilon}} \varepsilon^3 - \alpha \frac{B\hat{E}}{2\dot{\varepsilon}} \varepsilon^2 + \hat{E}\varepsilon \quad (5-19)$$

PA6樹脂の構成方程式

$$\sigma = -\alpha \frac{D}{2\dot{\varepsilon}} \varepsilon^2 + \hat{E} \left(1 - \frac{P}{\dot{\varepsilon}}\right) \varepsilon + \hat{E}Q\{1 - \exp(-Q\varepsilon)\} \quad (5-20)$$

とあらわせる。

5-4 構成方程式の検証

図5-10から図5-12にPMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂の力学試験から得られた応力-ひずみ関係と構築された構成方程式による応力とひずみの関係について示す。縦軸は公称応力 [MPa]、横軸は公称ひずみ(%)をあらわしている。構築された構成方程式は実験結果をよくあらわしている。調査した樹脂材料の応力-ひずみ関係の違いは主に暫時的な弾性係数 \hat{E} 及び緩和挙動に関する係数 $\mu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 、 $\nu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 内部の係数の違いによって説明できる。

以上より、材料及び負荷条件によって異なる係数 $\mu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 、 $\nu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 及び暫時的な弾性係数 \hat{E} を実験的に求め、構成方程式の基礎式(式(5-7))にもとづいて構成方程式を構築すれば、他の熱可塑性樹脂材料についても応力-ひずみ関係を予測できると考えられる。

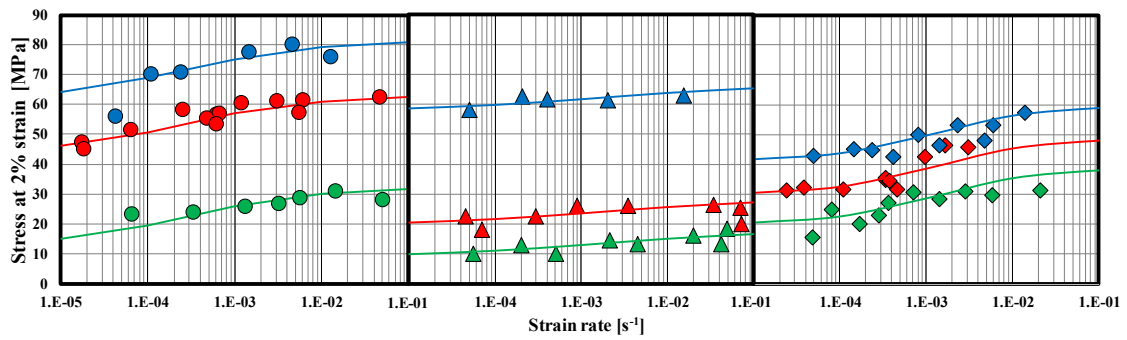


Fig.5-1 Relationship between (a) μ and strain and (b) ν and strain of PMMA.

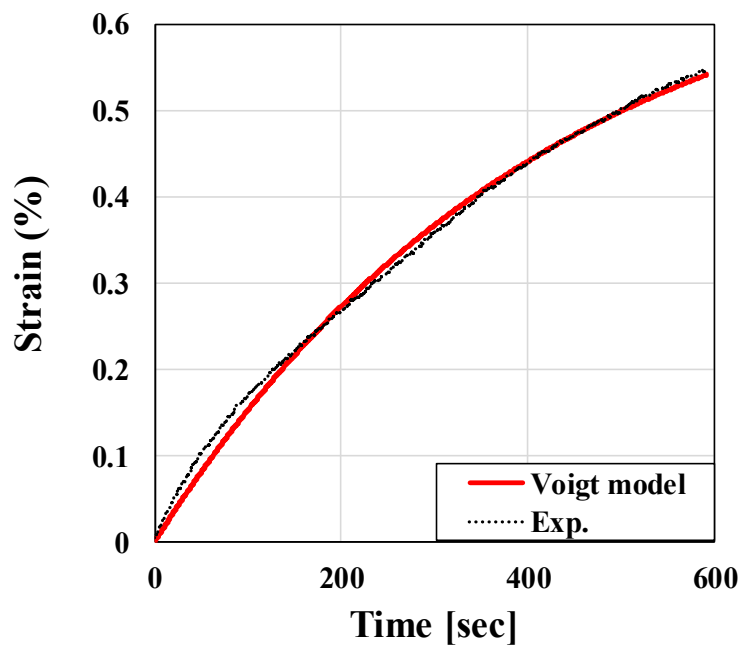


Fig.5-2 Comparison between Voigt model and experimental values for creep behavior under uni-axial tensile loading.

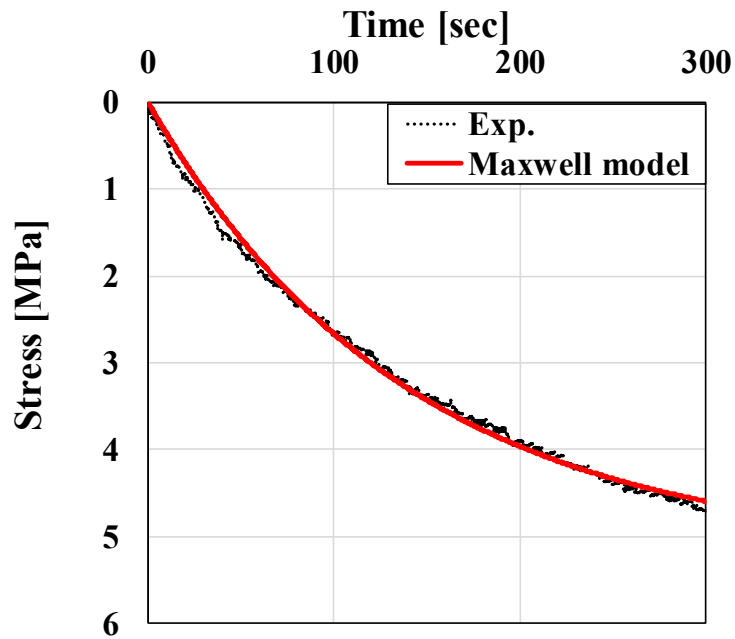


Fig.5-3 Comparison between Maxwell model and experimental values for Relaxation behavior under uni-axial tensile loading.

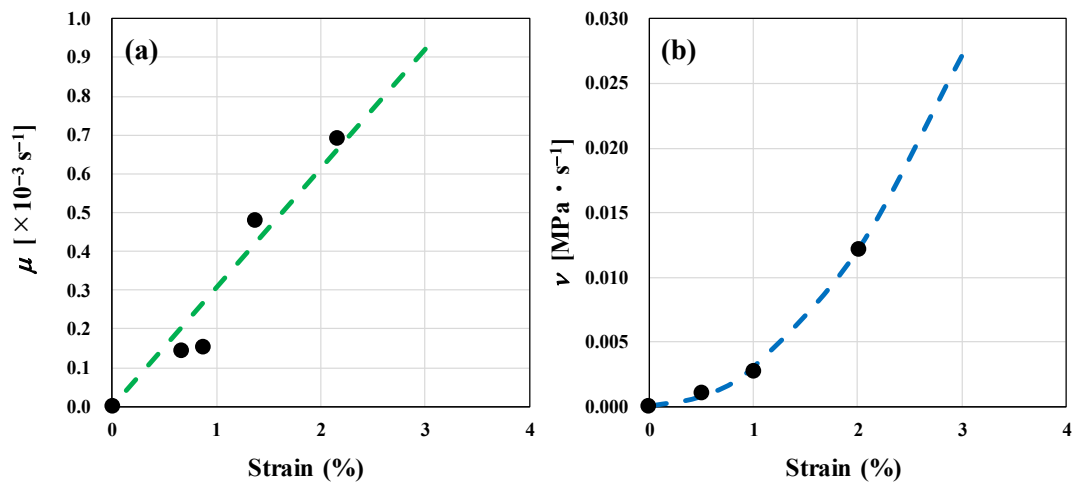


Fig.5-4 Relationship between (a) μ and strain and (b) ν and strain of PMMA.

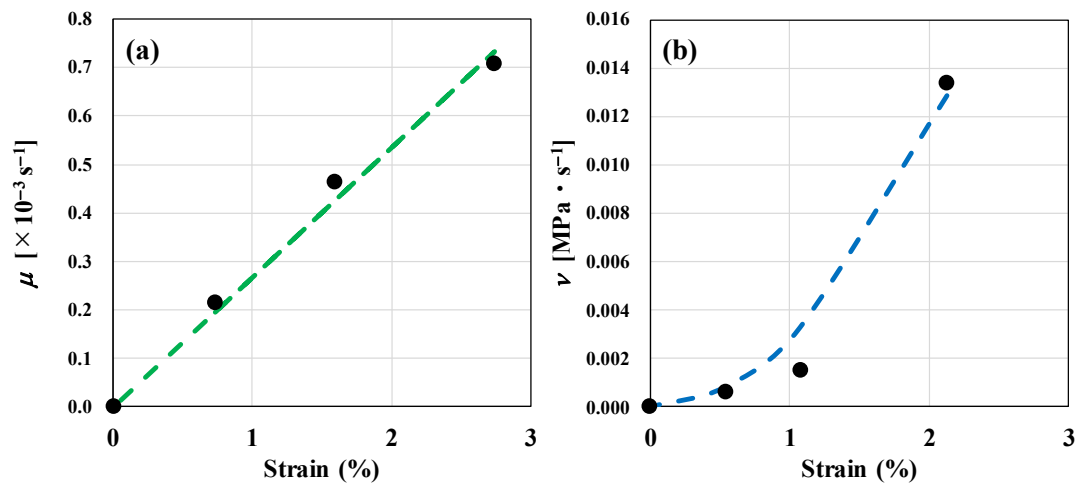


Fig.5-5 Relationship between (a) μ and strain and (b) ν and strain of PC.

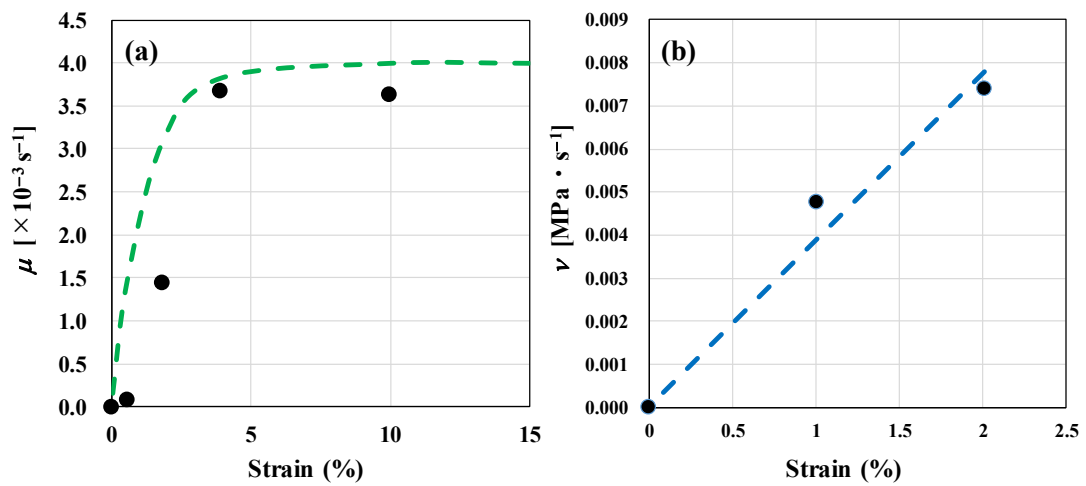


Fig.5-6 Relationship between (a) μ and strain and (b) ν and strain of PA6.

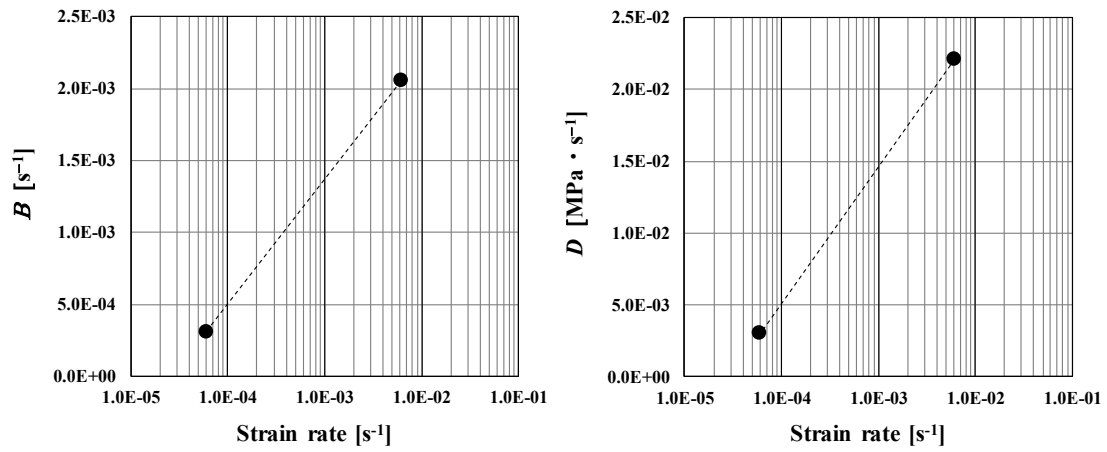


Fig.5-7 Relationship between each coefficient and strain rate of PMMA.

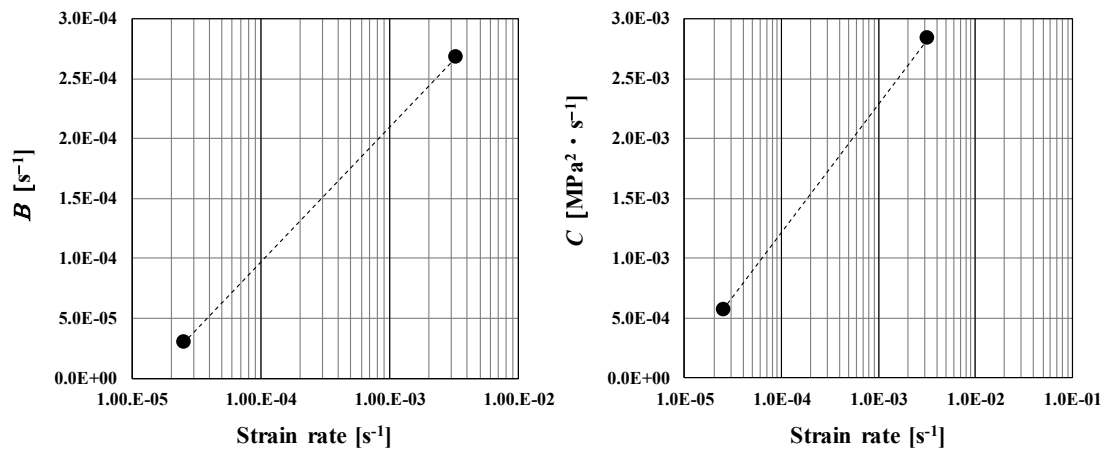


Fig.5-8 Relationship between each coefficient and strain rate of PC.

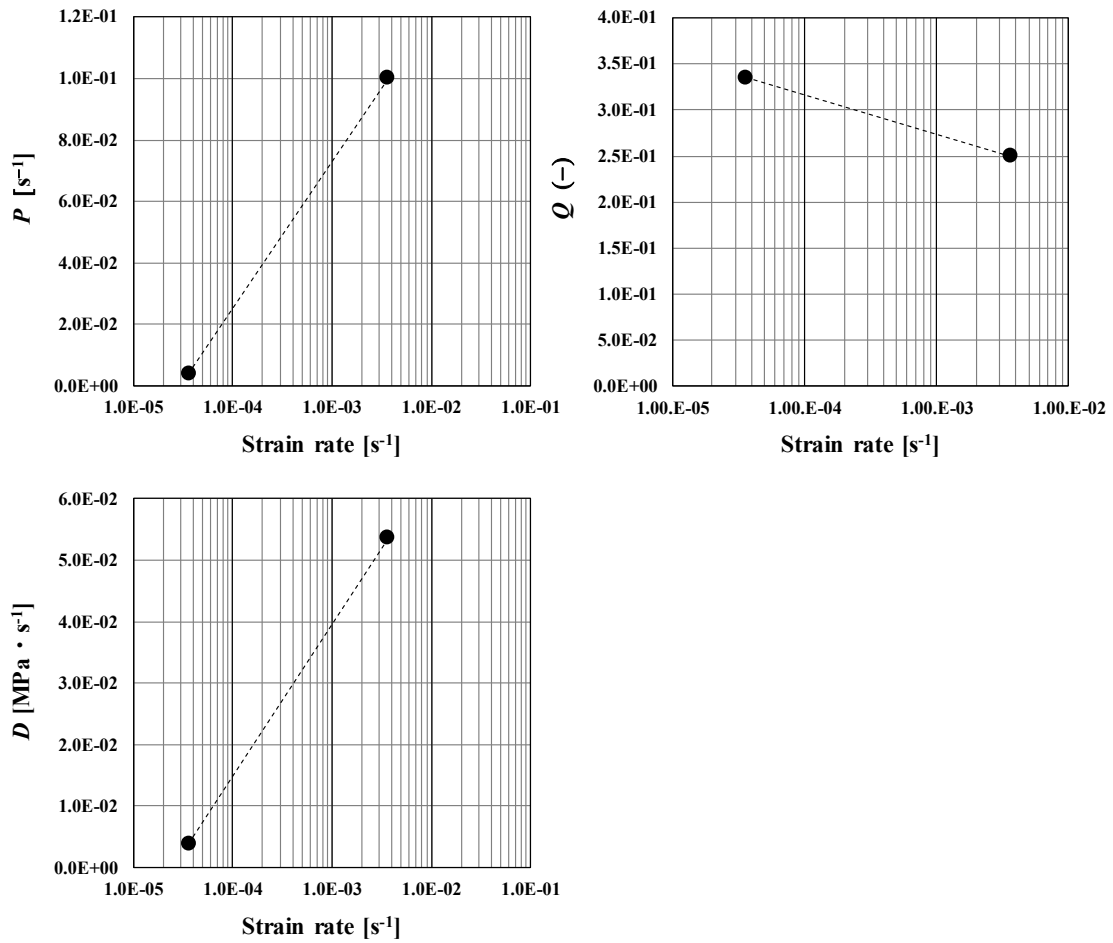


Fig.5-9 Relationship between each coefficient and strain rate of PA6.

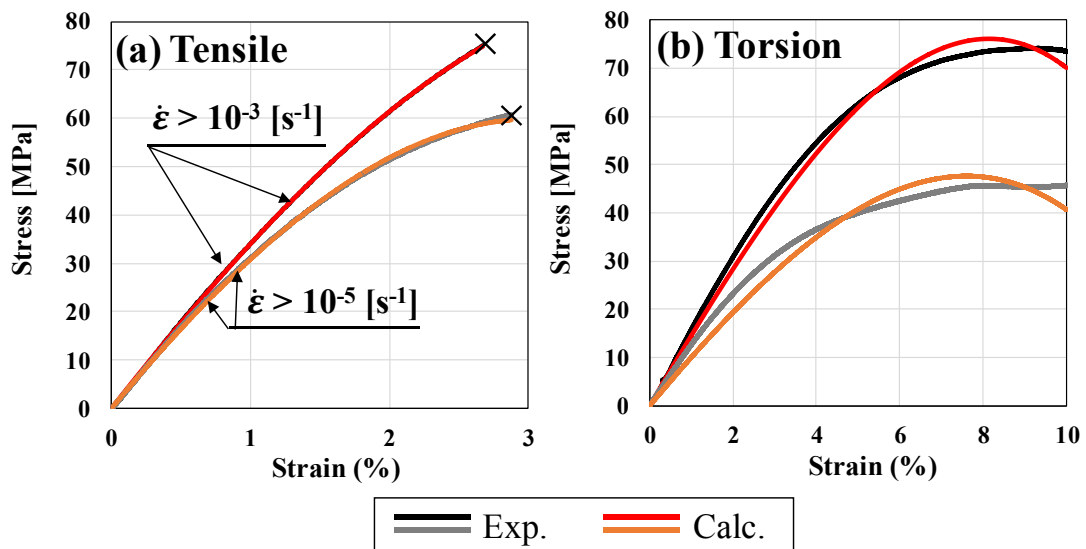


Fig.5-10 Comparison of stress-strain curves of PMMA under (a) uniaxial tensile loading and (b) simple torsional loading for $5.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ and $5.0 \times 10^{-5} s^{-1}$.

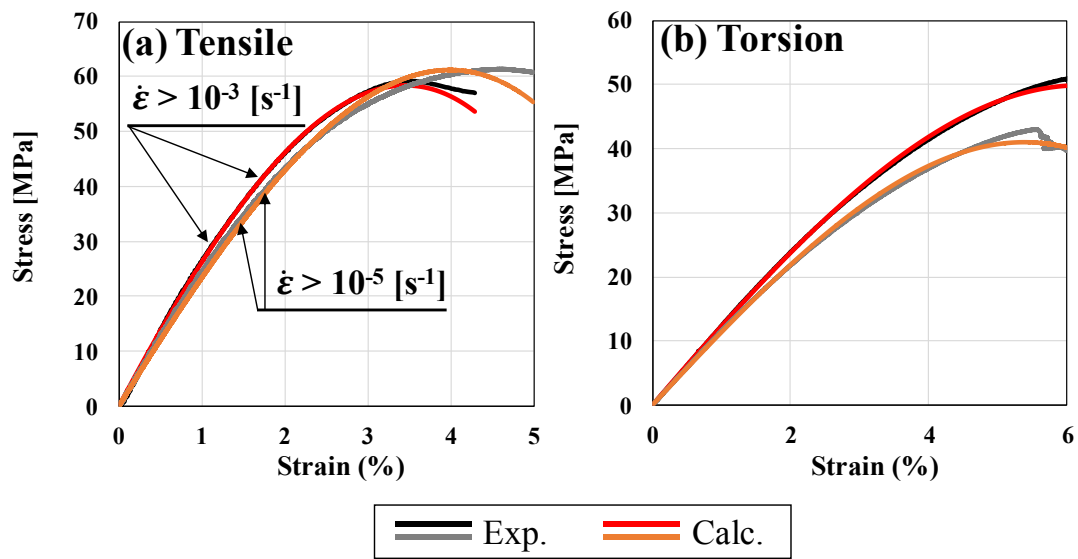


Fig.5-11 Comparison of stress-strain curves of PC under (a) uniaxial tensile loading and (b) simple torsional loading for $5.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ and $5.0 \times 10^{-5} s^{-1}$.

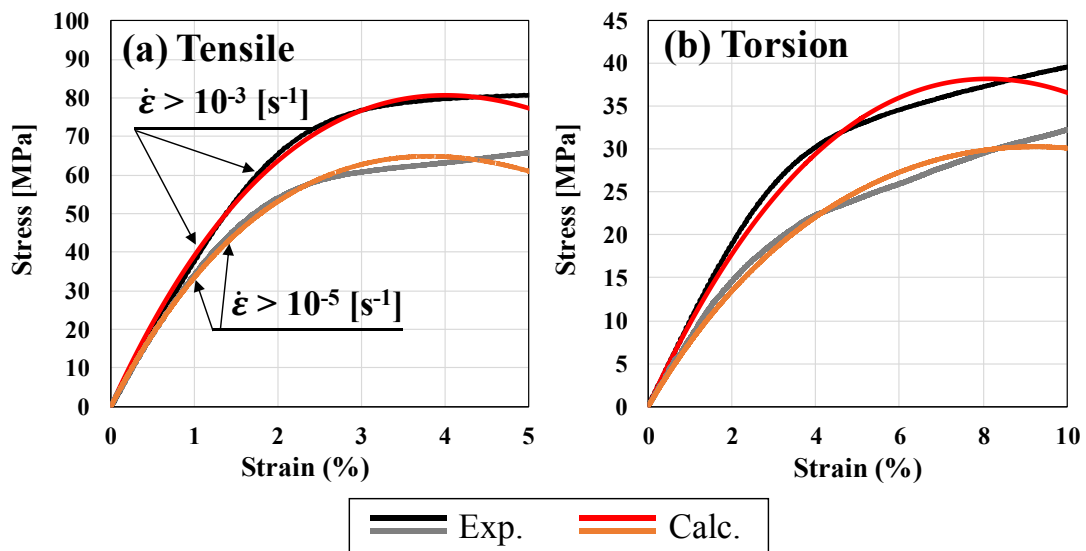


Fig.5-12 Comparison of stress-strain curves of PA6 under (a) uniaxial tensile loading and (b) simple torsional loading for $5.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ and $5.0 \times 10^{-5} s^{-1}$.

第6章 結言

本研究では、PMMA 樹脂、PC 樹脂及び PA6 樹脂を用いて、単純負荷条件下における機械的性質を調査し、熱可塑性樹脂材料の構成方程式の構築を目指した。

実質的な微小応力増分は暫時的な弾性係数 \hat{E} と実質的な微小ひずみ増分の積によってあらわせる。また、 \hat{E} はひずみ速度、負荷条件及び材料に依存していることが先行研究により示されている⁹⁾。本研究では以下のように構成方程式を構築した。

- (1) 熱可塑性樹脂材料の計測された微小ひずみ増分 $d\varepsilon$ には時間経過に伴って増大する微小クリープひずみ増分 $d\varepsilon_r$ と応力増分を生み出す実質的な微小ひずみ増分が含まれる。同様に計測された反力としての微小応力増分 $d\sigma$ には時間経過に伴って変化する微小緩和応力 $d\sigma_r$ と実質的なひずみによってもたらされた微小応力増分が含まれる (式(5-1))。
- (2) 微小クリープひずみ増分 $d\varepsilon_r$ 及び微小緩和応力増分 $d\sigma_r$ の大きさは緩和開始直後の微小時間増分 dt に対する線形式で与え、係数 μ , ν は材料、負荷条件、変形速度、及び変形に到達するまでの負荷の状態に依存した $\mu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 及び $\nu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ で与えられる。ただし、添え字 $cond$ は係数 μ , ν が負荷条件によって異なることをあらわす (式(5-7))。
- (3) 同一材料において、負荷条件の違いによる差異は $\mu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 及び $\nu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ の関数内部の各係数の大きさにあられ、それらの係数はひずみ速度に依存していることが示唆された。さらに材料の違いによる差異は $\mu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 及び $\nu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ の関数系の適用範囲により区別できる。

以上より、ひずみ速度を一定として積分することで構成方程式を構築することができる (式(5-18), 式(5-19), 式(5-20))。本研究で構築された構成方程式は PMMA 樹脂、PC 樹脂及び PA6 樹脂の実験結果をよくあらわす。材料及び負荷条件によって異なる緩和挙動に関する係数 $\mu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$, $\nu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ 及び暫時的な弾性係数 \hat{E} を実験的に求めることで PC 樹脂、PMMA 樹脂及び PA6 樹脂の構成方程式を構築できた。

他の樹脂材料においても材料と負荷条件に依存した緩和挙動の係数 $\mu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$, $\nu_{cond}(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ と暫時的な弾性係数 \hat{E} を実験的に決定し、同様の線形的な数理モデルをもとにすることで熱可塑性樹脂材料の構成方程式を構築できるものと考えられる。

本研究の結論では、熱可塑性樹脂材料の構成方程式を構築する上で必要となるパラメータの特定と構成方程式の構築方法が提示された。

参考文献

- (1) 高原淳, “岩波講座 現代工学の基礎 6 高分子材料”, 株式会社岩波書店, pp.10-11, pp.19, (2000).
- (2) 本間精一, “設計者のためのプラスチックの強度特性”, 丸善出版株式会社, pp.10-21, pp.26, (2008).
- (3) 西岡利勝, 寶崎達也, “実用プラスチック分析”, 株式会社オーム社, pp.4, (2011).
- (4) 浅見高, “アクリル樹脂”, 日刊工業新聞社, pp.18-32, pp.57-92, pp.151-156, pp.167-171, (1970).
- (5) 松金幹夫, 田原省吾, 加藤修士, “ポリカーボネート樹脂”, 日刊工業新聞社, pp.11-17, pp.62-63, pp.127-162, (1969).
- (6) 福本修, “ポリアミド樹脂”, 日刊工業新聞社, pp.11-24, pp.41-86, pp.169-184, (1970).
- (7) 深堀美英, “設計のための高分子力学 高分子鎖が織りなす力学の世界”, 技報堂出版株式会社, pp.52-56, pp.76-78, pp.(2000).
- (8) 戸伏壽昭, 稲葉忠司, 池田忠繁, 竹市嘉紀, 小野勇一, 松井良介, “材料力学 機械設計の基礎”, 株式会社コロナ社, pp.258-259, (2016).
- (9) 栗田純也, “各種熱可塑性樹脂材料の強度設計指針に関する実験的研究”, 三重大学大学院工学研究科修士論文, (2019).
- (10) 野瀬卓平, 中浜精一, 宮田清蔵, “大学院高分子化学”, 株式会社講談社サイエンティフィック, pp.370, (1997).

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、馬場創太郎助教授に心から感謝するとともに、ここに敬意を示します。とくに吉川准教授には研究活動を通じ、工作機械の扱い方から論理的なモノの考え方まで数多くのことを熱心にご指導して頂き、大変お世話になり、深く感謝しております。また修士論文発表会において副査を引き受けて下さった河村貴宏助教授には非常に拙い修士論文にもかかわらず、御丁寧に指導して頂き、深く感謝しております。

3年間研究室生活において苦楽を共にした青木一真君、栗本拓弥君、中村亮太君、柳谷正徒君、吉村伸太郎君には公私ともに大変お世話になりました。ありがとうございました。これからもお互いに頑張っていきましょう。また同じチームの後輩である岩谷君、原君、山浦君、一尾君、丹羽君、服部君もありがとうございました。

最後に今まで私のことを支えてくださった家族に心から感謝致します。

令和2年3月吉日

河野 智弘

Appendix 粘弾性による緩和挙動

ここでは、本研究において熱可塑性樹脂材料の構成方程式の構築に必要な粘弾性挙動を明らかにするためにPMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂を用いて行った各種力学試験の実験結果の全容を示す。

I. クリープ変形

図 A-1 から図 A-6 に特定の応力を保持する単軸引張及び単純ねじり試験におけるPMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂のクリープ特性を示す。縦軸は定応力状態下のクリープひずみ(%), 横軸は応力を一定に保持しはじめてからの経過時間[sec]をあらわしている。また、応力保持開始時のひずみを図中に示す。いずれの樹脂材料も応力を一定にするとクリープひずみを生じる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ひずみの増分に対して、これらの熱可塑性樹脂が自発的に状態を緩和させる効果を意味する。PMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂はいずれの負荷条件においても時間の経過とともに定応力状態下のクリープひずみが上限値に漸近する傾向が認められた。さらにいずれの材料においてもひずみ速度が高速であると、クリープひずみの大きさと単位時間あたりのクリープひずみの増分が大きくなる傾向を示した。また同一のひずみ速度条件下においても、保持する応力が高くなるにつれてクリープひずみの大きさ及びクリープひずみ速度が大きくなる傾向が認められた。つまり、クリープひずみはひずみ速度と与えた負荷の状態に依存すると考えられる。

II. 応力緩和

図 A-7 から図 A-12 に特定のひずみを保持する単軸引張、単純ねじり試験におけるPMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂の応力緩和を示す。縦軸は定ひずみ状態下の緩和応力[MPa], 横軸はひずみを一定に保持しはじめてからの経過時間[sec]をあらわしている。また、ひずみ保持開始時のひずみを図中に示す。いずれの樹脂材料もひずみを一定にすると応力緩和を生じる粘弾性挙動があらわれた。クリープひずみと同様の傾向が応力緩和においてもみとめられた。すなわちPMMA樹脂、PC樹脂及びPA6樹脂の緩和応力はひずみ速度及び与えた負荷の状態に依存すると考えられる。

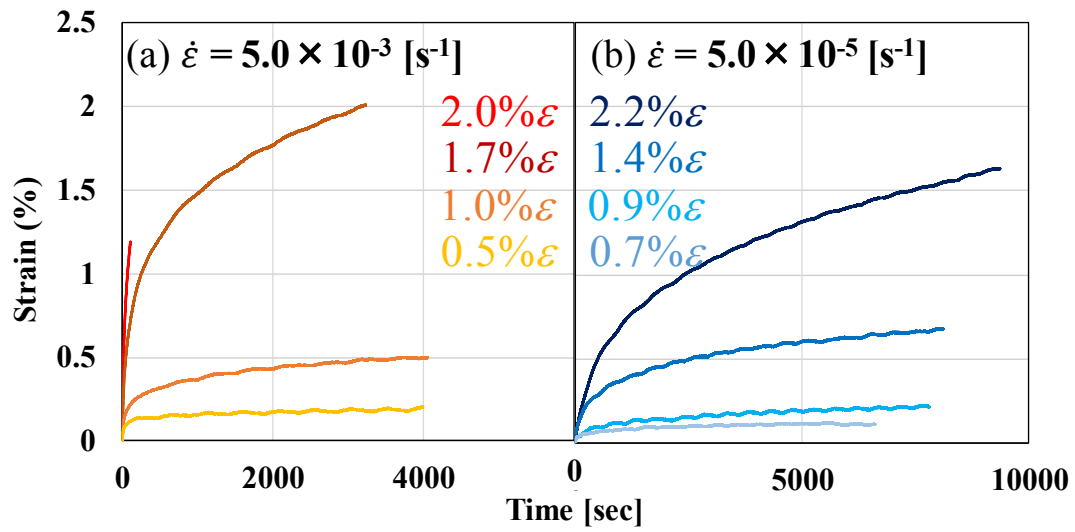


Fig.A-1 Creep behaviors of PMMA under uni-axial tensile loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

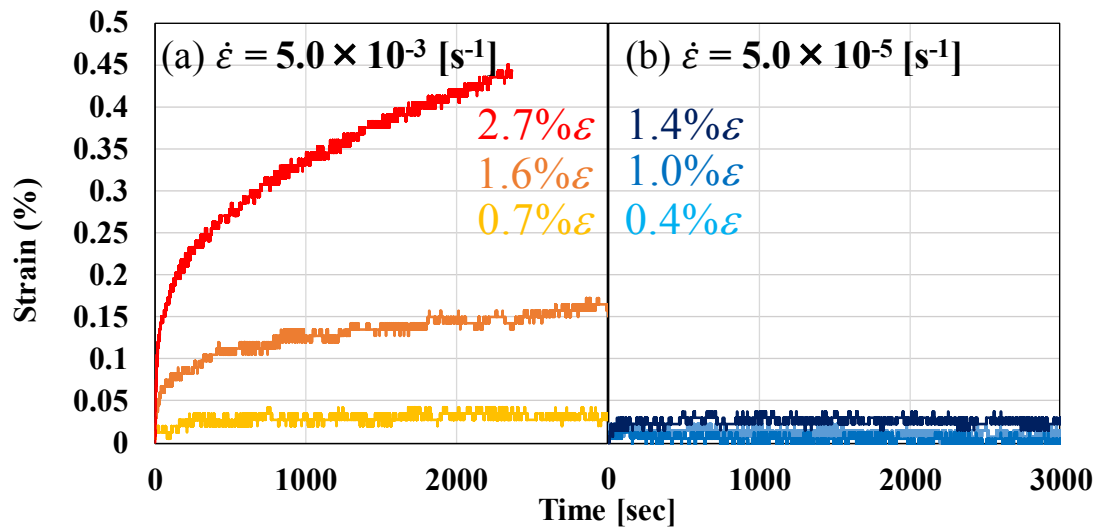


Fig.A-2 Creep behaviors of PC under uni-axial tensile loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

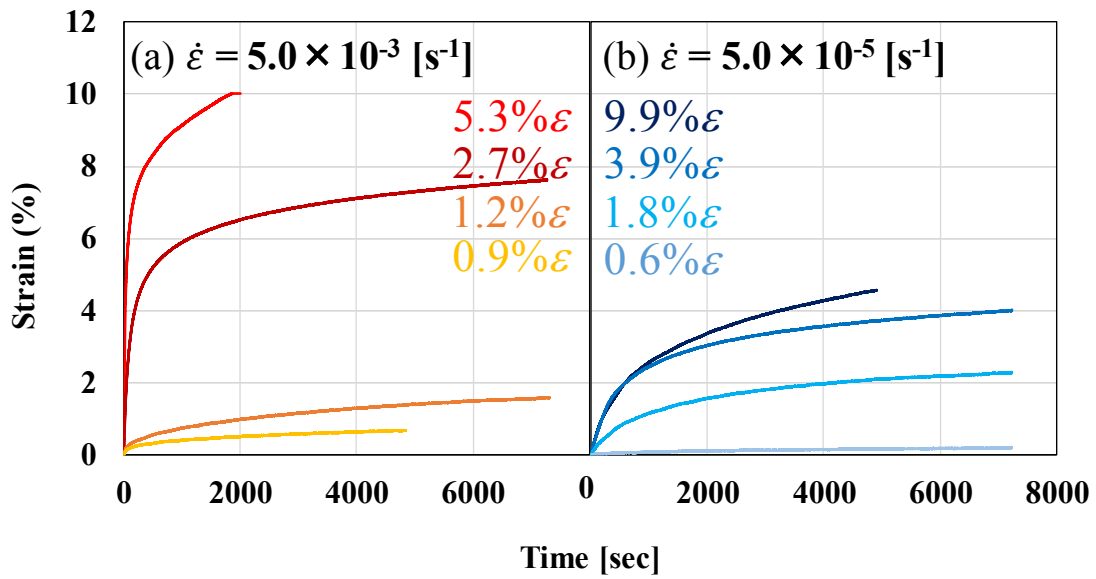


Fig.A-3 Creep behaviors of PA6 under uni-axial tensile loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

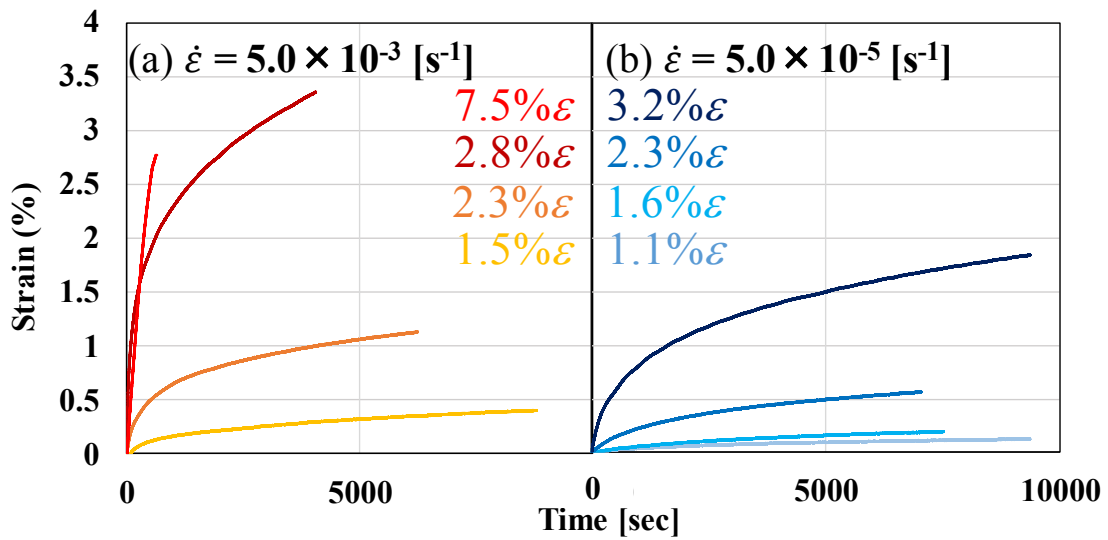


Fig.A-4 Creep behaviors of PMMA under simple torsional loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

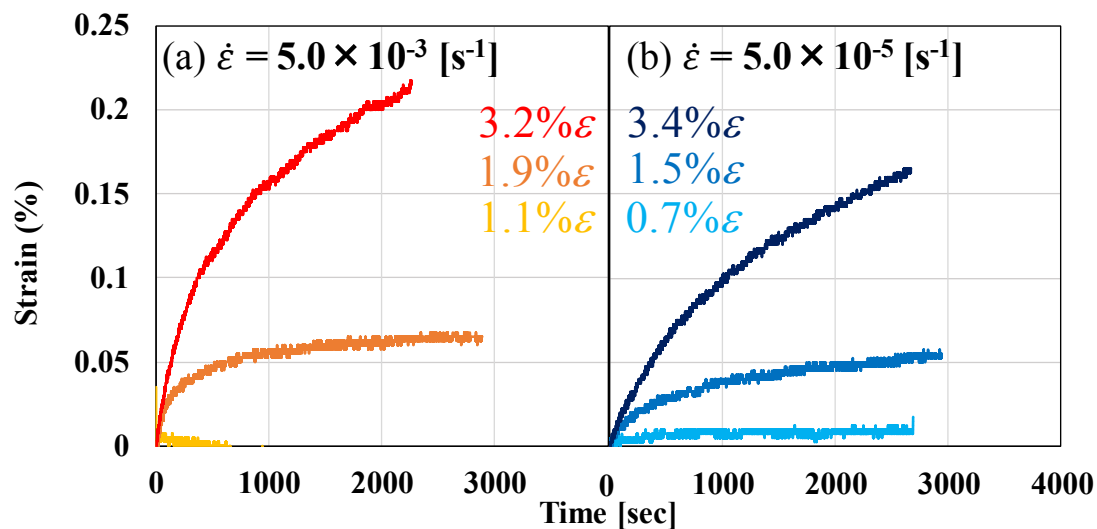


Fig.A-5 Creep behaviors of PC under simple torsional loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

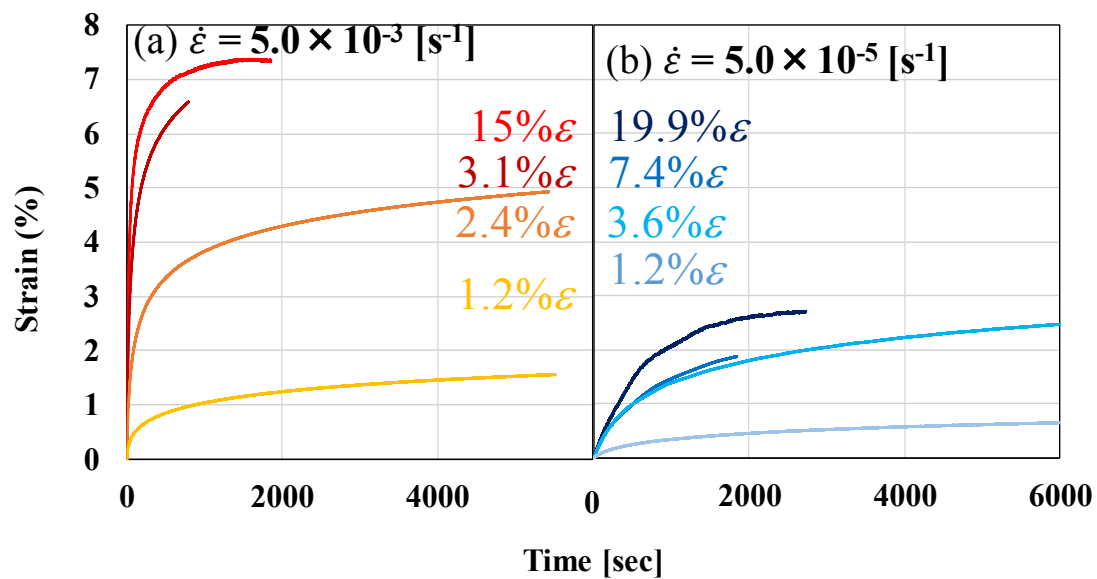


Fig.A-6 Creep behaviors of PA6 under simple torsional loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

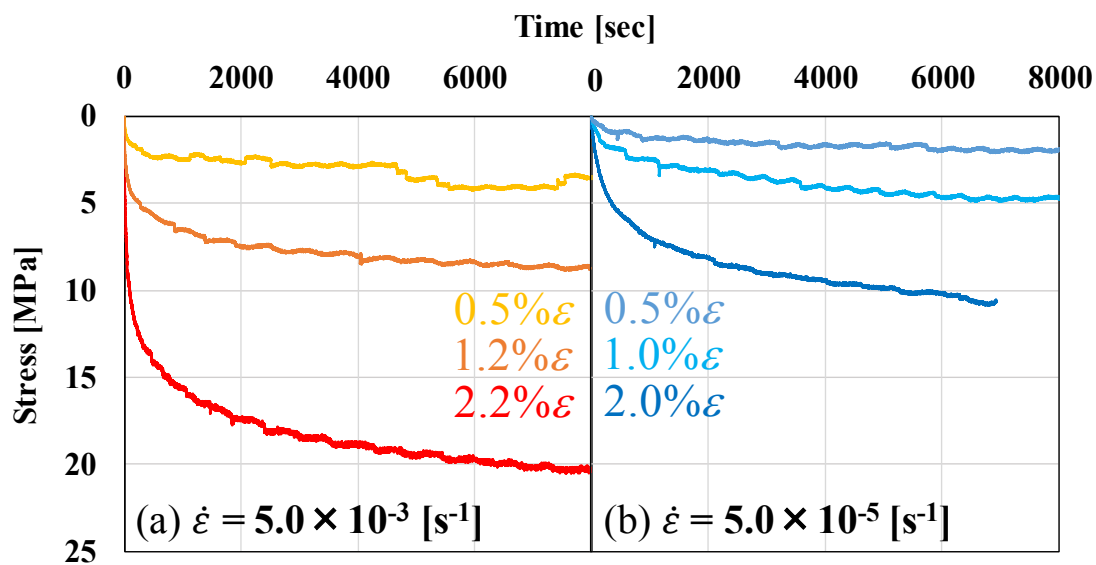


Fig.A-7 Relaxation behaviors of PMMA under uni-axial tensile loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

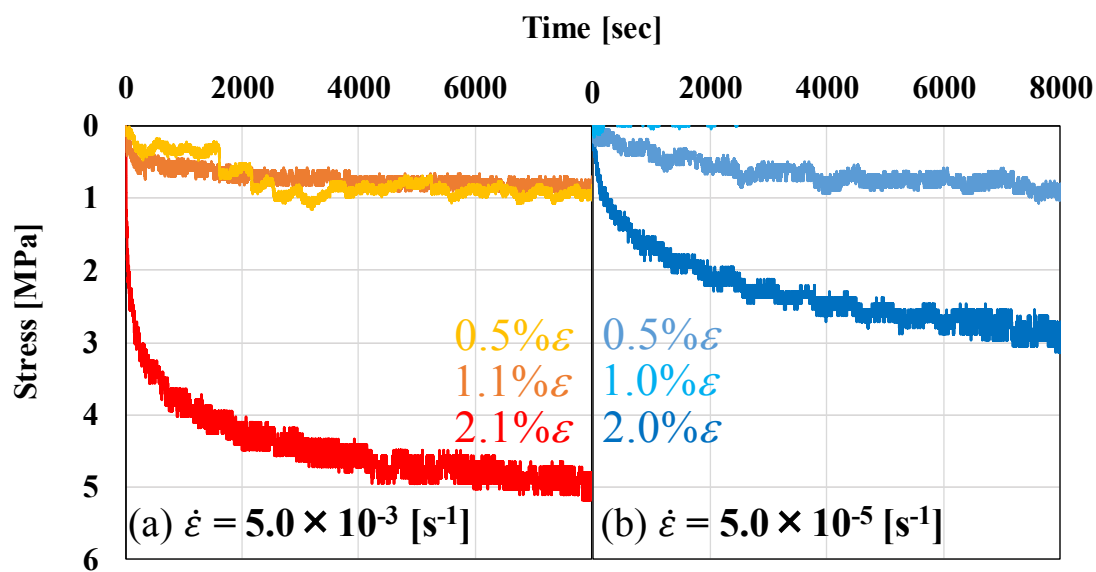


Fig.A-8 Relaxation behaviors of PC under uni-axial tensile loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

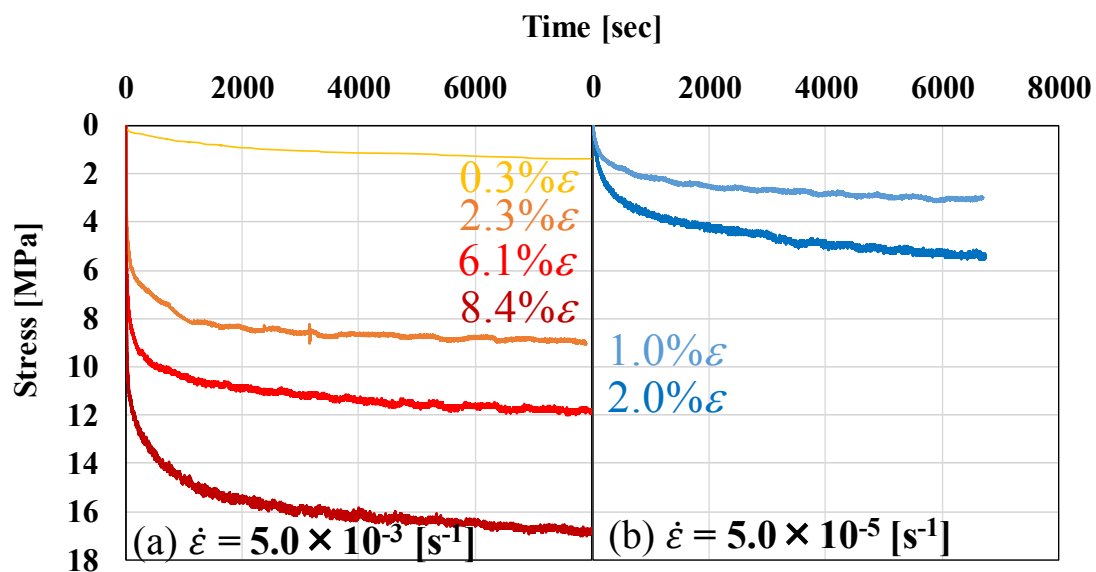


Fig.A-9 Relaxation behaviors of PA6 under uni-axial tensile loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

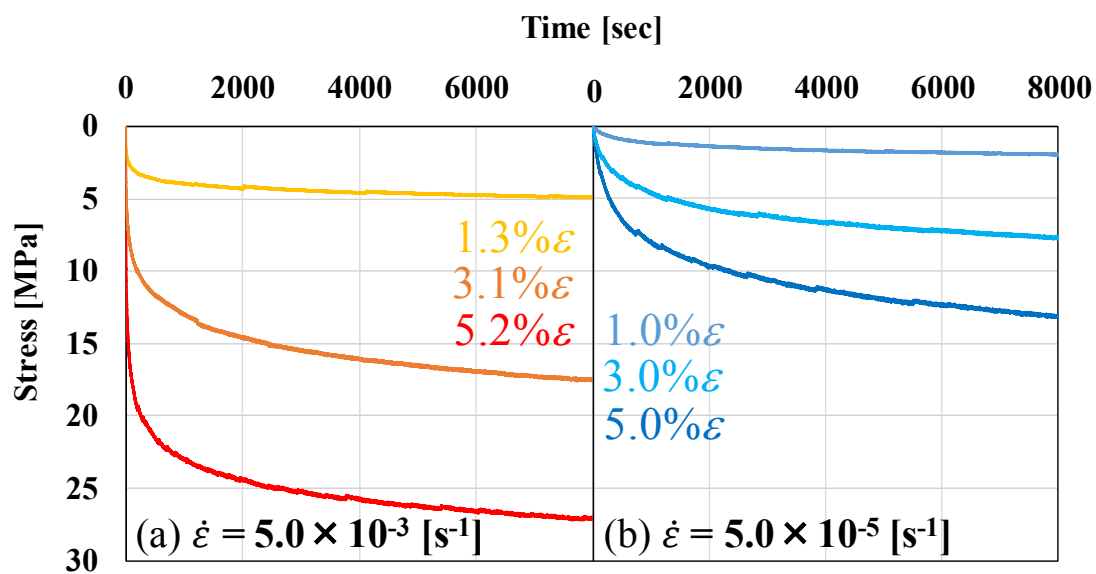


Fig.A-10 Relaxation behaviors of PMMA under simple torsional loading for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

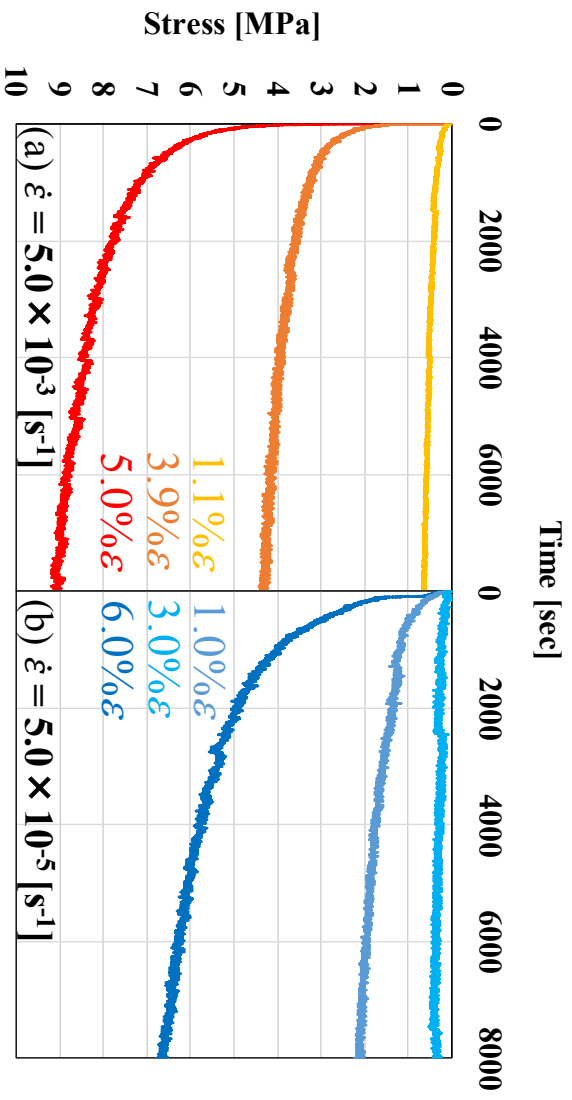


Fig.A-11 Relaxation behaviors of PC under simple torsional loading
for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

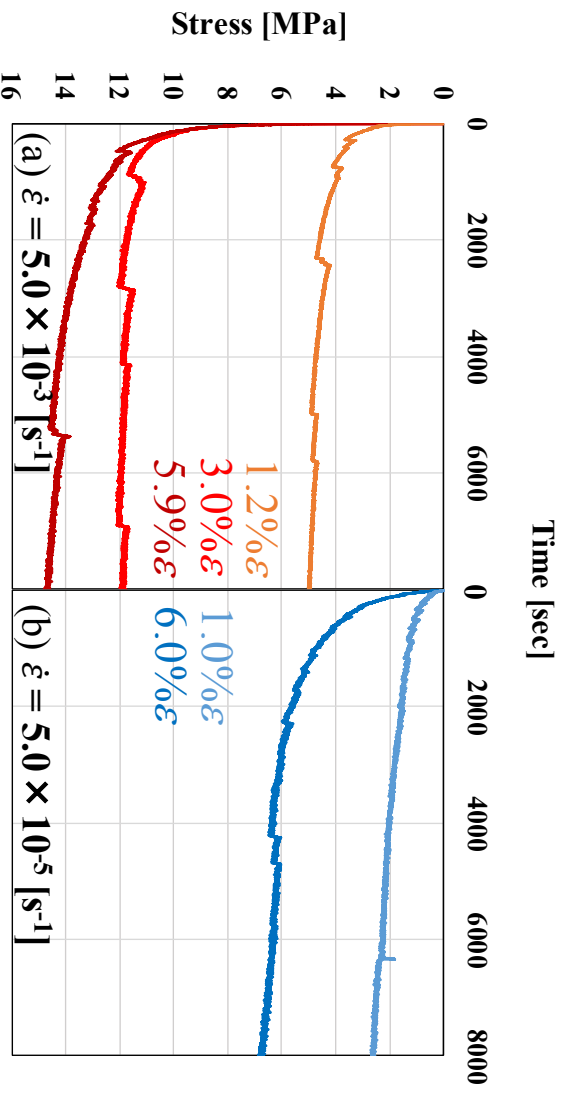


Fig.A-12 Relaxation behaviors of PA6 under simple torsional loading
for (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and (b) $5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.