

修士論文

令和2年度

熱可塑性樹脂材料の  
変形挙動に及ぼす緩和現象  
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

岩谷 拓真

# 目次

第1章 緒言	1
第2章 理論	2
2-1 高分子材料とプラスチック	2
2-1-1 高分子材料	2
2-1-2 熱可塑性樹脂材料	3
2-2 ポリカーボネート樹脂	4
2-2-1 ポリカーボネート樹脂の構造	4
2-2-2 ポリカーボネート樹脂の特性	4
2-3 粘弾性	5
2-3-1 粘弾性モデル	5
2-3-2 クリープ特性	6
第3章 実験方法	8
3-1 力学試験条件	8
3-1-1 順負荷過程および逆負荷過程	8
3-1-2 順負荷試験および逆負荷試験条件	8
3-1-3 クリープ試験条件	9
3-1-4 力学試験方法	9
3-2 試験片	10
3-3 計測方法	10
第4章 実験結果および考察	15
4-1 応力 - ひずみ関係	15
4-1-1 順負荷過程における応力 - ひずみ関係	15
4-1-2 順負荷過程および逆負荷過程における応力 - ひずみ関係	15
4-2 粘弾性による緩和挙動	16
第5章 構成方程式の構築	20
5-1 モデルの仮定	20
5-2 粘弾性効果の導入	20
5-3 構成方程式の構築	22
5-4 構成方程式の検証	23

第 6 章 結言	28
参考文献	30
謝辞	31

# 第1章 緒言

熱可塑性樹脂材料は金属材料と比べて高い比強度を有しており、機械構造用部品の軽量化のため、多岐にわたる分野で利用されている。近年、樹脂材料は世界中で年間4億トン以上生産されており、年々生産量が増加していることから、今後さらなる樹脂材料の利用が予測される<sup>(1)</sup>。

一般的に熱可塑性樹脂材料を用いた機械構造用部品を設計するためには、任意の負荷状態に対する変形挙動の予測が要求され、応力とひずみの関係を数理化した構成方程式が有用である。また熱可塑性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を有しており、応力とひずみの関係に強く影響を及ぼす緩和現象を示す。つまり、熱可塑性樹脂材料の構成方程式を構築するためには粘弾性の影響を十分加味する必要がある。

本研究室ではこれまでポリカーボネート樹脂やポリアミド6樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂といった熱可塑性樹脂材料の負荷試験から得られた応力 - ひずみ関係や緩和挙動に基づいて、熱可塑性樹脂材料の構成方程式を構築することを目指してきた。熱可塑性樹脂材料は粘弾性特性によって非線形的な応力 - ひずみ関係を示すとともに、無負荷状態から負荷を加えていく過程（順負荷過程）と一度負荷を加えたのちに負荷を除去していく過程（逆負荷過程）で、異なる応力 - ひずみ関係を示す場合がある。機械構造用部品の実用的な設計に適用できる構成方程式を構築するためには、順負荷および逆負荷にかかわらず、応力 - ひずみ関係が表現できる構成方程式を構築する必要がある。以上より、本研究では、熱可塑性樹脂材料の一つであるポリカーボネート樹脂を用い、熱可塑性樹脂材料の逆負荷過程における応力 - ひずみ関係を構築する上で大きく影響を及ぼす緩和現象について調査した。

## 第2章 理論

---

### 2-1 高分子材料とプラスチック<sup>(2)</sup>

#### 2-1-1 高分子材料

高分子材料は分子量が 10000 を超える巨大分子であるポリマー分子の集合体であり、樹脂材料（プラスチック）やゴム、合成繊維といった種類がある。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、ポリマー分子間には主にファン・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。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のほうが弱いため、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（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。また高分子材料は低分子物質と比べると異なる挙動を示し、粘弾性的な挙動を呈する。

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。

### 2-1-2 熱可塑性樹脂材料<sup>(3)(4)(5)</sup>

高分子材料の中でも、合成樹脂から形成される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。熱硬化性樹脂材料は熱に対する状態変化が非可逆的であるのに対して、熱可塑性樹脂材料は熱に対する状態変化が可逆的である。熱可塑性樹脂材料は熱硬化性樹脂材料と比べて、成形が容易なことから身の回りの機械製品に用いられている。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、様々な形の成型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、成型品を延伸したり曲げたりする二次加工も容易である。

エンジニアリングプラスチックは、熱可塑性樹脂材料の中で生産量が最も多い汎用プラスチックと比べて、強度や耐摩耗性、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を用いた。

## 2-2 ポリカーボネート樹脂<sup>(5)(6)</sup>

### 2-2-1 ポリカーボネート樹脂の構造

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一つである。ポリカーボネート樹脂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樹脂は芳香族ポリカーボネート樹脂である。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チタン酸テトラブチル  $Ti(OC_4H_9)_4$  触媒存在下で熔融し、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）。

### 2-2-2 ポリカーボネート樹脂の特性

#### (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。

以上の特性を活かして、自動車のヘッドランプレンズやバッテリーケースといった光学部品をはじめとし、光磁気ディスクやノートパソコン用のハウジングといった OA 機器、ねじやバルブといった機械部品に多く利用されている。

## 2-3 粘弾性<sup>(2)(7)</sup>

### 2-3-1 粘弾性モデル

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  $\eta$  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、 $\sigma_0$ は初期応力、 $\tau^*$ 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、 $\tau^*$ 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を考慮しなければならない。



### 2-3-2 クリープ特性<sup>(8)</sup>

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。

- (1) 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。
- (2) 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。
- (3) 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。

クリープ変形は通常  $10^3$  時間 (約 1.4 ヶ月),  $10^4$  時間 (約 1.1 年) あるいは  $10^5$  時間 (約 11.4 年) のような長い期間で進行する非弾性変形である。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。

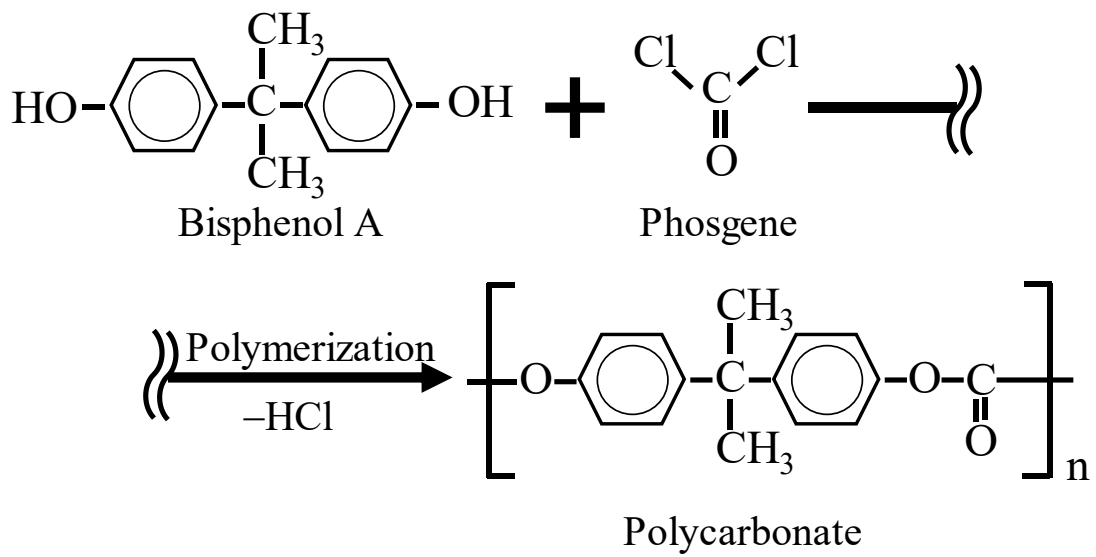


Fig.2-1 Polymerization flow and Structure of polycarbonate.

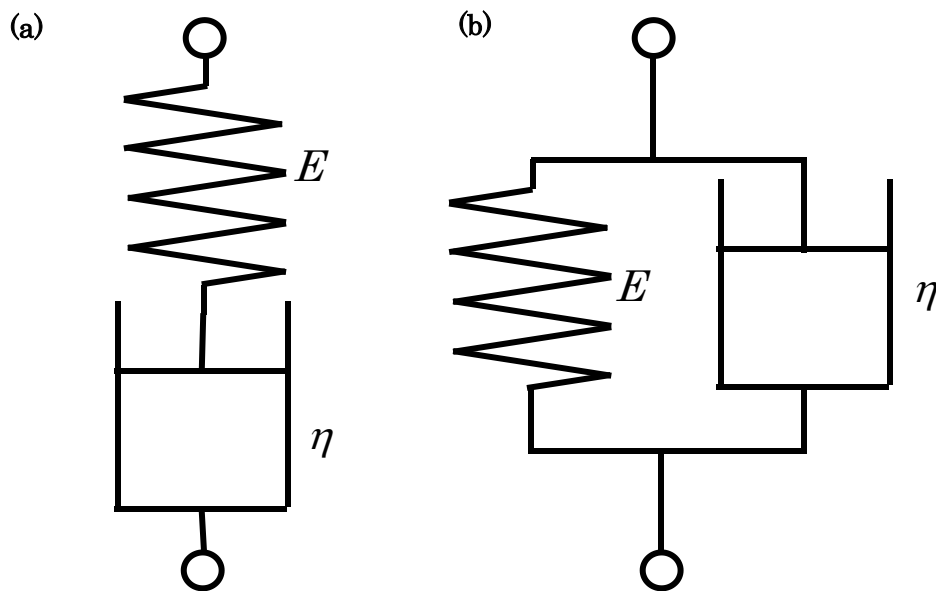


Fig.2-2 (a) Maxwell model and (b) Voigt model.

## 第3章 実験方法

熱可塑性樹脂材料の逆負荷過程の応力 - ひずみ関係を構築するためには、直前までに加えられた負荷過程の履歴や緩和現象が及ぼす影響の大きさを調査する必要がある。本章では、熱可塑性樹脂材料の応力 - ひずみ関係を構築する上で大きく影響を及ぼす緩和現象を調査するために、ポリカーボネート樹脂を用いて、本研究で行った各種力学試験の手法について述べる。

### 3-1 力学試験条件

#### 3-1-1 順負荷過程および逆負荷過程

本研究では熱可塑性樹脂材料の構成方程式を構築するために、無負荷状態から負荷を加えていく過程および一度負荷を加えたのちに負荷を除去していく過程を材料に与えた。一般的に、一度加えられた負荷を除去していくことは除荷と示されている。外部からの機械的な力に対する応答には有限な時間が必要であり、多くの熱可塑性樹脂材料の応答時間は一般的な金属材料よりも非常に長くなる。ある荷重および変形条件に達する際の熱可塑性樹脂材料の状態は安定する方向に変化していく可能性があり、安定していく速度は外部からの力ではなく材料に依存する。

この調査では試験片に加えられた荷重を取り除く際に、初めの負荷方向と反対方向に負荷が加えられるため、除荷時のポリカーボネート樹脂には強制負荷が加えられると考えられる。強制負荷は除荷される速度が樹脂材料の安定していく速度よりも速い場合に発生すると考えられ、このとき試験片は圧縮される。したがって本研究における負荷を除去していく過程では、ある速度以上のひずみ速度で無負荷状態からの負荷過程と反対方向に負荷を加えていることから、負荷を除去していく過程を逆負荷過程とする。よって本研究において、負荷を加えていく過程および負荷を除去していく過程について、それぞれを順負荷過程、逆負荷過程と定義することとする。

#### 3-1-2 順負荷試験および逆負荷試験条件

ポリカーボネート樹脂の単軸引張試験における順負荷過程の応力 - ひずみ関係を調査するために、力学試験機のクロスヘッドを引張方向に駆動させた。このときクロスヘッドは試験片材料が破断するまで移動させた。一般的に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<sup>(2)</sup>。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、様々なひずみ速度条件下で力学試験機のクロスヘッドを一定の速度で駆動させた。本研究ではひずみ速度を  $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  から  $6.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  の範囲で変更した。

順負荷過程において力学試験機のクロスヘッドの移動方向を瞬間的に反転させることで、ポリカーボネート樹脂の逆負荷過程の応力 - ひずみ関係を調査することが可能である。逆負荷過程の応力 - ひずみ関係は、逆負荷開始直前の荷重条件に依存すると考えられるため、逆負荷を開始する応力を段階的に変化させた。また 3-1-2 節で述べたように、熱可塑性樹脂材料はひずみ速度依存性を有するため、逆負荷過程の応力 - ひずみ関係についてもひずみ速度の影響を受けると考えられる。本研究では順負荷過程のひずみ速度と同等の速さで逆負荷を加えられた際の応力 - ひずみ関係を構築するため、逆負荷過程のひずみ速度の大きさは順負荷過程のひずみ速度の大きさと同等のものとし、 $6.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  と  $6.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  の 2 条件で試験を行った。ただし順負荷過程および逆負荷過程では反対方向に負荷が進行しているため、順負荷過程のひずみ速度と逆負荷過程のひずみ速度は正負が異なる。

### 3-1-3 クリープ試験条件

熱可塑性樹脂材料の応力 - ひずみ関係に及ぼす緩和現象の影響の大きさを調査するために、負荷途中におけるある瞬間から荷重速度を制御することで単位時間あたりの荷重の変動を停止し、定応力状態を実現した。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。すなわちポリカーボネート樹脂のクリープ変形挙動を詳細に調べることができる。クリープひずみの大きさは保持する応力と、その応力に到達するまでの変形速度の影響を受ける可能性があるため、保持する応力 4 水準以上で変化させ、それぞれの応力を保持する直前までのひずみ速度を  $6.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  と  $6.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  の 2 条件とした。

### 3-1-4 力学試験方法

熱可塑性樹脂材料の逆負荷過程の応力 - ひずみ関係を構築するために単軸引張条件下における変形挙動について着目した。単軸引張試験では、力学試験機のプルロッド(図 3-1) に試験片(図 3-2) 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。

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 3-3, 図 3-4) を使用した。本試験機において、図 3-3 に示したコントロールパネルを操作することでクロスヘッドの移動方向を試験中に瞬間的に変更することが可能であり、クロスヘッドの移動方向にともない試験片に加えられる負荷方向も瞬時に変更することが可能である。すなわち単軸引張試験において、無負荷状態から負荷を加えていく過程(順負荷過程)で負荷方向を反転させることで、一度負荷を加えられたのちに負荷を除去していく過程(逆負荷過程)の試験を行うことが可能である。

本試験機はロードセルからのフィードバックにより定荷重速度による負荷試験を実現できる。荷重負荷速度はゼロ  $[\text{N/s}]$  を設定することで、垂直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。

### 3-2 試験片

本研究では熱可塑性樹脂材料の一つであり、エンジニアプラスチックとして利用されているポリカーボネート(Polycarbonate)樹脂を用いた。単軸負荷試験の試験片(図3-2)は標線間外径 $\phi 10\text{mm}$ 、標線間内径 $\phi 8\text{mm}$ 、標線間距離 $15\text{mm}$ の中空丸棒形状とした。本研究では負荷方向は単軸引張のみとしており、中実試験片を用いることも可能である。単純ねじり試験を行う場合は中空試験片を用いる必要があるため、単軸引張試験と単純ねじり試験において同一の条件で試験を行うために中空試験片を用いた。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。加工過程で試験片についた切削痕が力学試験に影響を及ぼさないようにするため、標線間部の外表面および内表面に表面研磨を施した。

本研究では試験片のひずみを計測するために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蒸留水によって行った。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。

### 3-3 計測方法

本試験機の引張/圧縮負荷部には最大荷重 $\pm 5\text{kN}$ のロードセルを備えている。軸応力 $\sigma[\text{MPa}]$ はロードセルによって計測された軸方向の荷重 $W[\text{N}]$ から次式で算出した。

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

$d_{out}[\text{mm}]$ は標線間外径、 $d_{in}[\text{mm}]$ は標線間内径をあらわしている。単軸引張試験ではいずれもプルロッド取り付け部の変形が生じるため、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)を使用した。図3-5は軸方向の測定方法を示したものである。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。

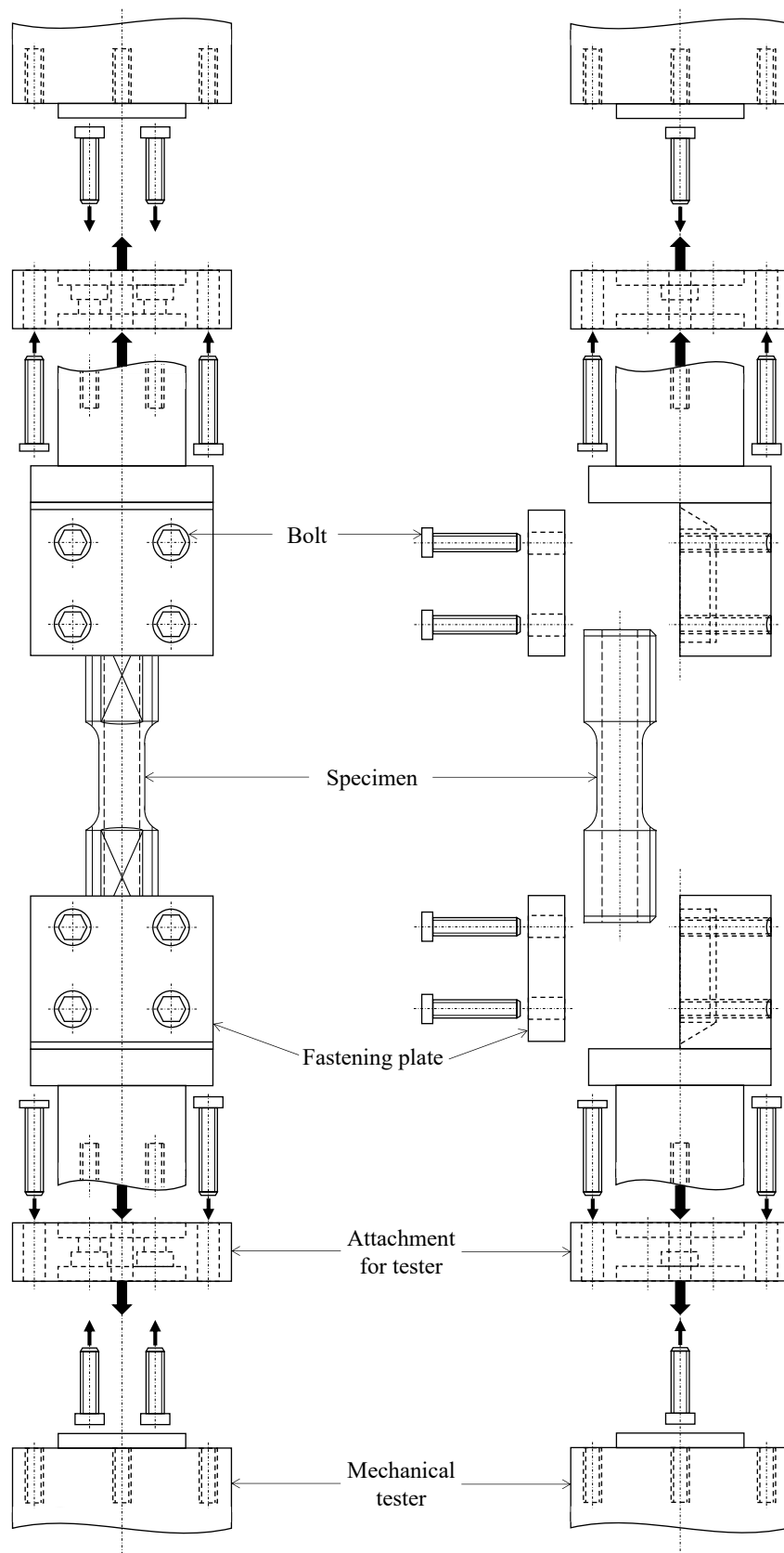


Fig.3-1 Jig for tensile test.

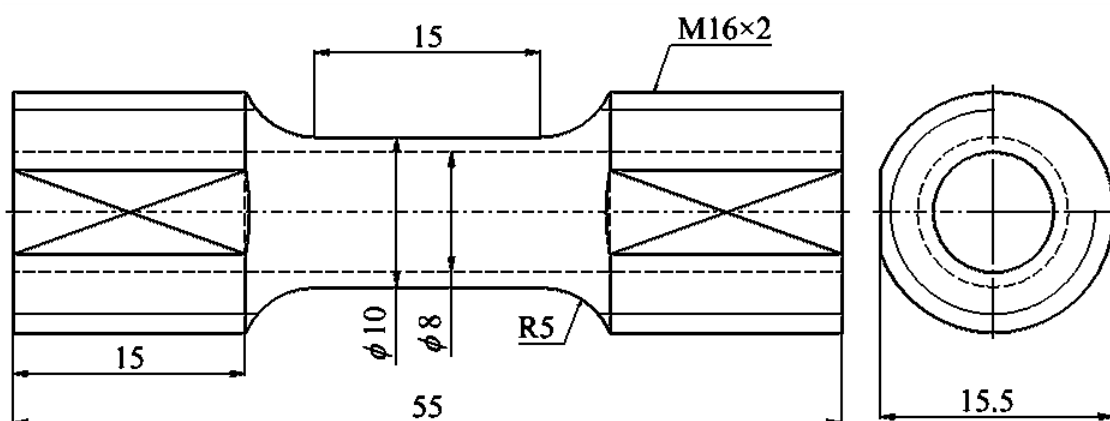


Fig.3-2 Shape of specimens.

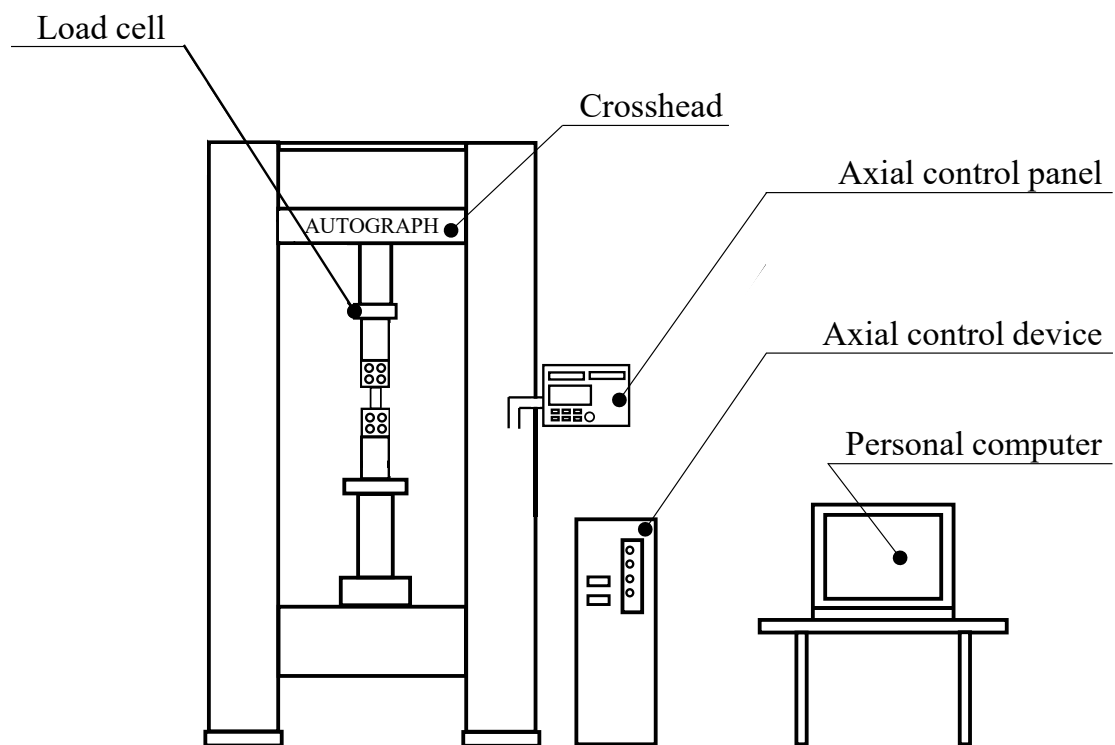


Fig.3-3 Autograph AG-G20kN system.



Fig.3-4 Autograph AG-G20KN.



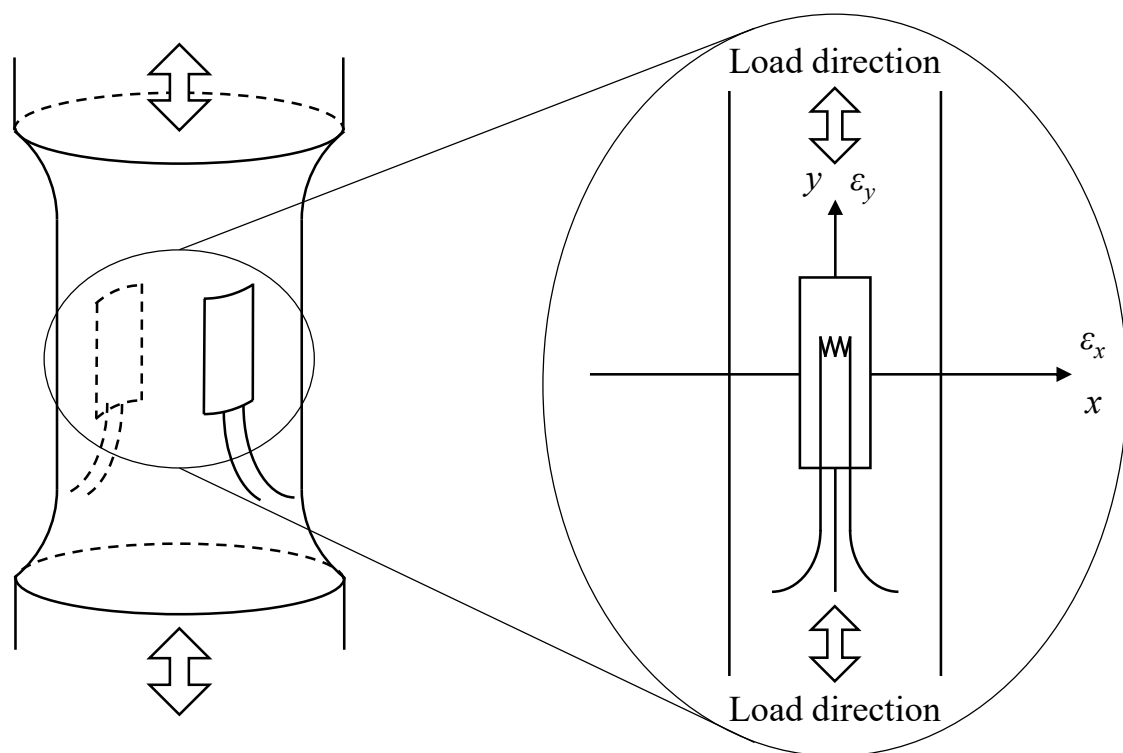


Fig.3-5 Measurement method of axial strain by single gauge.

## 第4章 実験結果および考察

本章では、熱可塑性樹脂材料の逆負荷過程の応力 - ひずみ関係を構築するために必要な機械的性質と緩和挙動を調査するために、ポリカーボネート樹脂を用いて行った各種力学試験の実験結果および考察を示す。

### 4-1 応力 - ひずみ関係

#### 4-1-1 順負荷過程における応力 - ひずみ関係

ポリカーボネート樹脂に対して行った単軸引張試験の代表的な応力 - ひずみ線図を図 4-1 に示す。縦軸に公称応力[MPa]、横軸に公称ひずみ(%)を示す。またそれぞれの単軸引張試験において、ひずみゲージから得られたひずみをもとに算出したひずみ速度を図 4-1 中に記してある。ポリカーボネート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。

ポリカーボネート樹脂はいずれの負荷条件で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。さら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。任意のひずみに対する応力の大きさを比較すると、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。

#### 4-1-2 順負荷過程および逆負荷過程における応力 - ひずみ関係

ポリカーボネート樹脂において、ある応力まで負荷を加えたのちに、負荷を除去していく試験の応力 - ひずみ関係を図 4-2 に示す。縦軸に公称応力[MPa]、横軸に公称ひずみ(%)を示す。実線が順負荷過程、破線が逆負荷過程の応力 - ひずみ関係である。またそれぞれの試験でひずみゲージから得られたひずみをもとに算出したひずみ速度の大きさを図 4-2 中に記してある。ポリカーボネート樹脂の逆負荷過程の応力 - ひずみ関係は非線形的であり、順負荷過程の応力 - ひずみ関係と異なる変形挙動を示した。熱可塑性樹脂材料は粘弾性を有しているため、任意のある瞬間までの負荷過程の履歴に依存していると考えられる。よって逆負荷過程の応力 - ひずみ関係を構築するためには、粘弾性による緩和現象が変形挙動に及ぼす影響を調査する必要がある。

### 4-3 粘弾性による緩和挙動

同一のひずみ速度条件下において、逆負荷を開始した瞬間からの応力 - ひずみ関係を図 4-3 に示す。縦軸は逆負荷開始からの応力[MPa]、横軸は逆負荷開始からのひずみ(%)である。またそれぞれの逆負荷開始時の応力を図中に示す。同一のひずみ速度条件において、逆負荷開始直後の傾きはほとんど同じとみなせる。逆負荷をさらに加えていくと、負荷過程で加えた応力が大きいほどひずみが減少していく。これは逆負荷過程においても、粘弾性によってクリープひずみが生じているためであると考えられる。

逆負荷過程において特定の応力で保持したときのクリープ特性を図 4-4 および図 4-5 に代表的に示す。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、応力保持開始時の応力を負荷の状態として図中に示す。逆負荷過程で応力を一定に保持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、熱可塑性樹脂材料が自発的に状態を緩和させる効果を意味する。クリープひずみの増減は保持した応力が大きいほど増大しており、ある応力より低い応力で保持するとクリープひずみは減少した。またクリープひずみは保持開始から時間が経過するにつれて、単位時間当たりの変化量は小さくなっている。

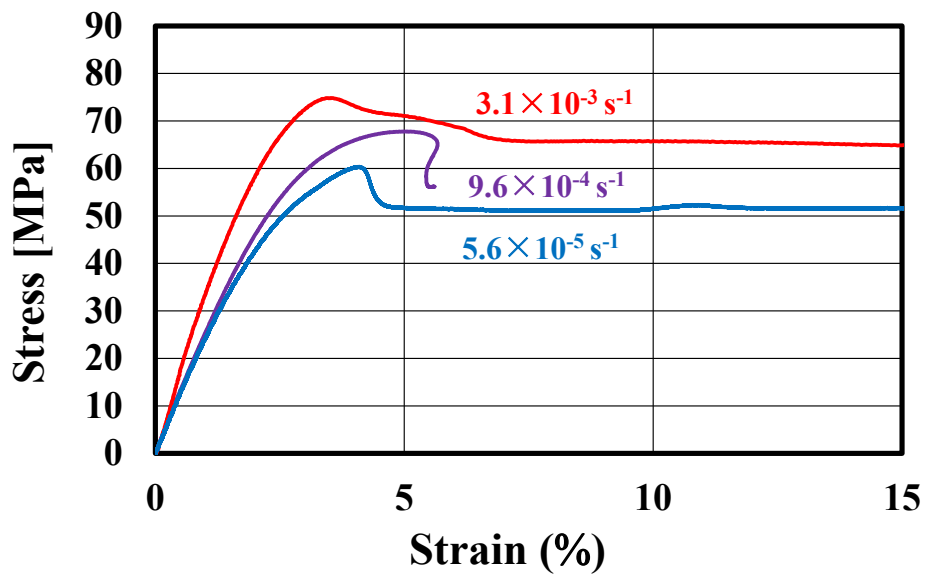


Fig.4-1 Stress-Strain curves of PC resin under single tensile loading for three types strain rates.

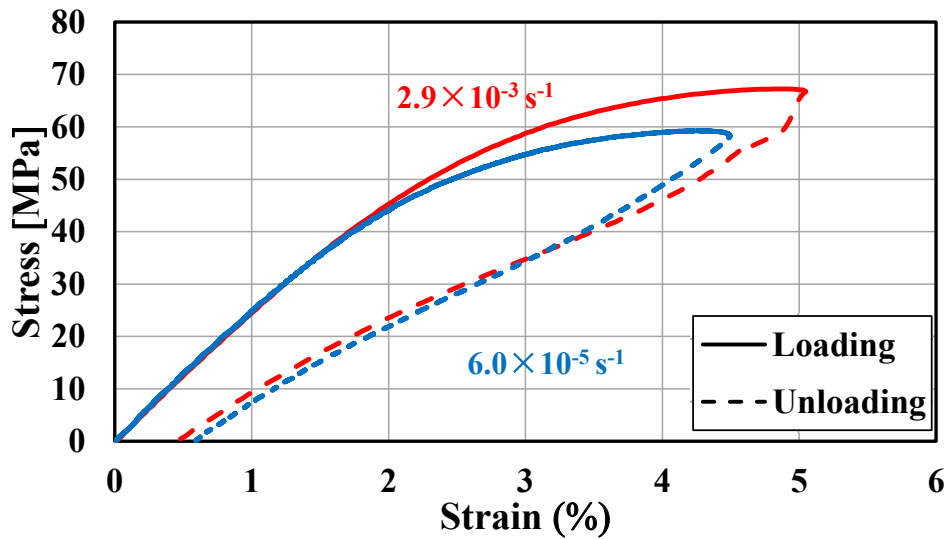


Fig.4-2 Stress-Strain curves of PC resin under single tensile loading and unloading for two types strain rates.

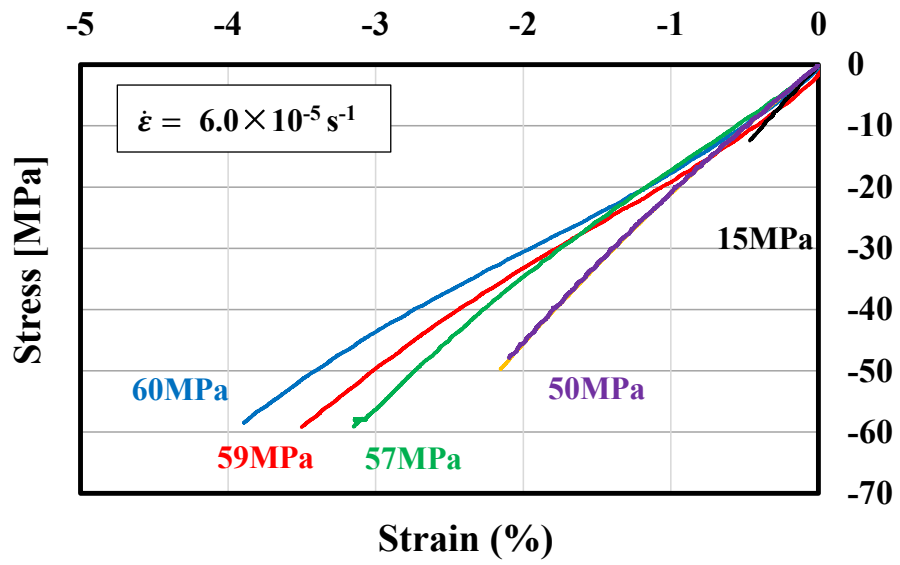


Fig.4-3 Stress-Strain curves under several stress states of PC resin during tensile unloading.

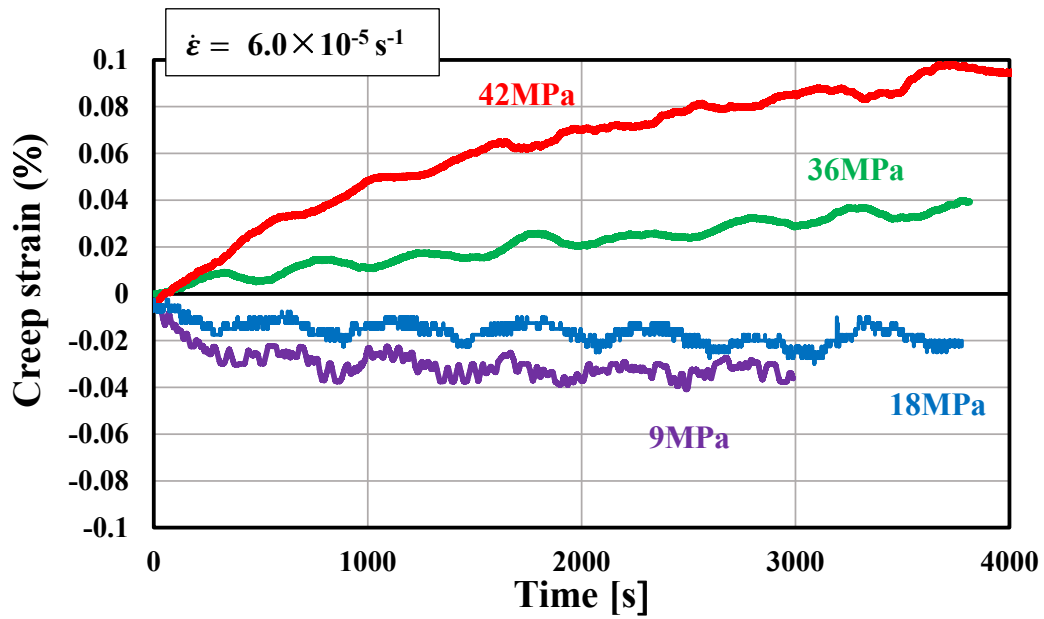


Fig.4-4 Creep behaviors of Poly Carbonate resin after tensile unloading for  $6.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ .

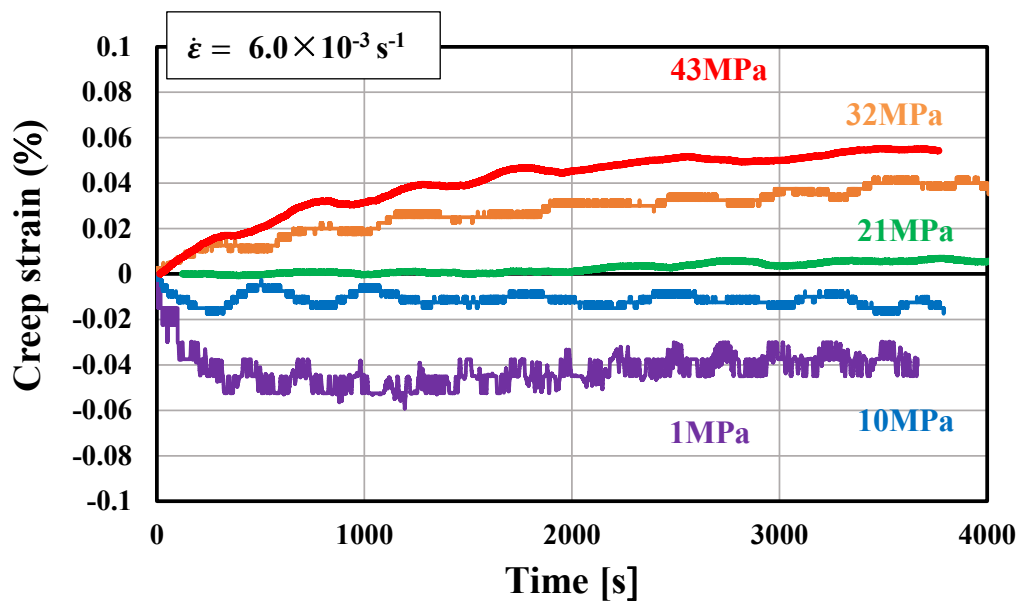


Fig.4-5 Creep behaviors of Poly Carbonate resin after tensile unloading for  $6.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ .

## 第5章 構成方程式の構築

### 5-1 モデルの仮定

ポリカーボネート樹脂の逆負荷過程における応力 - ひずみ関係は非線形性を示した(4-1-2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逆負荷過程の応力 - ひずみ関係を構築する上で, 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逆負荷開始直後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変化量 $d\sigma$ は暫時的な弾性係数 $\hat{E}$ と微小ひずみ変化量 $d\varepsilon_{ac}$ 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試験の実験結果にもとづく逆負荷過程の応力 - ひずみ関係の構築手順を示す.

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

先行研究により暫時的な弾性係数 $\hat{E}$ はひずみ速度に依存することが示されている. 逆負荷開始直後のひずみがある程度小さい領域では, 逆負荷開始時のある応力に対する特定のひずみ量において暫時的な弾性係数 $\hat{E}$ の傾向はほとんど等しいため, 同一のひずみ速度条件では暫時的な弾性係数 $\hat{E}$ に対する荷重条件の影響は考えなくてよい.

### 5-2 粘弾性効果の導入

図4-4および図4-5に示されたクリープ特性から, 逆負荷で応力を一定に保持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. クリープひずみ $\varepsilon_r$ は時間とともに変化し, 負荷の状態ごとに特定の上限值または下限値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変化量に対して, 本研究で用いたポリカーボネート樹脂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. よって応力増分を生み出す実質的なひずみ変化量 $d\varepsilon_{ac}$ は計測された微小ひずみ変化量 $d\varepsilon$ と微小クリープひずみ変化量 $d\varepsilon_r$ の差であらわされる.

$$d\varepsilon_{ac} = d\varepsilon - d\varepsilon_r \quad (5-2)$$

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変化量 $d\sigma$ は式(5-1)より,

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

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 $\varepsilon_r$ に対する時間の関係は負荷状態およ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4-4および図4-5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 $\varepsilon_r$ 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。

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

$\phi$  ( $\phi < 1$ )の次元は時間の逆数であり、 $a$ は無次元量である。ただし $\phi$ 、 $a$ は負荷状態およ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、本研究で行った $6.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ と $6.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度条件に対して、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変化量 $d\varepsilon_r$ 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変化量 $d\varepsilon_r$ は、

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

とあらわせる。式(5-5)の $\mu$ は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。したがって以下ではこの基礎式(5-5)をもとに、ポリカーボネート樹脂の逆負荷過程における応力 - ひずみ関係



を構築していく。

### 5-3 構成方程式の構築

図5-1にポリカーボネート樹脂の緩和挙動に関するクリープひずみ $\varepsilon_c$ と保持開始からの時間の関係を代表的に示す。図中に保持した応力および応力を保持する直前までのひずみ速度を記す。5-2節で述べたように、緩和現象による影響を調査するためには緩和開始直後の微小時間について考えればよいので、図5-1から緩和開始直後のクリープひずみ速度 $\mu$ を求める。同一ひずみ速度条件において、緩和開始直前の負荷状態によってクリープひずみ速度 $\mu$ は異なっていた。

同一ひずみ速度条件におけるクリープひずみ速度 $\mu$ と保持した応力の関係を図5-2に示す。ある応力状態まで(a) $6.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で負荷したのち、応力を低下させていく逆負荷過程で、およそ30MPaより高い応力で維持すると、クリープひずみは増大していく。またこの応力より低い応力まで逆負荷を加えて応力を保持するとクリープひずみが減少していく現象がみとめられた。また(b) $6.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度条件ではおよそ20MPaより高い応力ではクリープひずみは増大し、この応力より低い応力では減少した。保持する応力を限界まで大きくすることは逆負荷過程の範囲が小さくなる、すなわち負荷過程で逆負荷加えずに応力を保持した場合と考えられる。つまりクリープひずみ速度 $\mu$ は保持応力が大きくなるとある上限値に漸近していくと考えられる。また0MPaまで逆負荷を加えて応力を保持した時、単軸負荷条件下では圧縮方向に材料の変形が進行していくことは考え難いため、クリープひずみ速度 $\mu$ はある下限値をもつと考えられる。よってクリープひずみ速度 $\mu$ と保持した応力の関係を次式の次式のシグモイドモデルで仮定できる。

$$\mu = \frac{\Delta\mu}{1+\exp\{-\beta(\sigma-\sigma_b)\}} + \mu_{min} \quad (5-6)$$

上式を実験的に求めると、逆負荷過程の緩和現象による変形挙動を表現することができる。ただし $\mu_{min}$ は同一のひずみ速度条件内のクリープひずみ速度 $\mu$ の下限値であり、 $\Delta\mu$ はクリープひずみ速度 $\mu$ の上限値と下限値の差分、 $\beta[-]$ は定数、 $\sigma_b[\text{MPa}]$ は変曲点の保持応力である。また $\sigma[\text{MPa}]$ は任意の保持応力をあらわしている。よって式(5-3)に代入すると、

$$d\sigma = \hat{E} \left[ d\varepsilon - \left\{ \frac{\Delta\mu}{1+\exp\{-\beta(\sigma-\sigma_b)\}} + \mu_{min} \right\} dt \right] \quad (5-7)$$

とあらわせる.

本研究では応力速度を一定として各種力学試験を行ったため、逆負荷過程で除荷していくときの応力速度 $\dot{\sigma}$ は

$$\dot{\sigma} = \frac{d\sigma}{dt} = \text{const.} \quad (5-8)$$

の関係があり、逆負荷過程におけるポリカーボネート樹脂の応力とひずみの関係は式(5-8)にもとづいて、式(5-7)を積分すると

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{E} + \frac{\mu_{min}}{\dot{\sigma}}\right)\sigma + \frac{\Delta\mu}{\beta\dot{\sigma}} \ln\{1 + \exp(\beta(\sigma - \sigma_b))\} \quad (5-9)$$

とあらわせる. この関係式は逆負荷を開始した瞬間からの応力とひずみの変化量を数理的にあらわしたものである. よって式が逆負荷過程の応力 - ひずみ関係をあらわすために逆負荷を開始した瞬間の応力 $\sigma_R$ とひずみ $\varepsilon_R$ を減ずることにより次式であらわすことが可能となる.

$$\varepsilon - \varepsilon_R = \left(\frac{1}{E} + \frac{\mu_{min}}{\dot{\sigma}}\right)(\sigma - \sigma_R) + \frac{\Delta\mu}{\beta\dot{\sigma}} \ln[1 + \exp\{\beta\{(\sigma - \sigma_R) - \sigma_b\}\}] \quad (5-10)$$

#### 5-4 構成方程式の検証

以上より、本研究で構築した逆負荷過程の応力 - ひずみ関係式(5-9)と実験から得られた応力 - ひずみ関係を比較したグラフを図5-3に示す. 縦軸は公称応力[MPa], 横軸は公称ひずみ(%)をあらわしている. 構築した逆負荷過程の応力 - ひずみ関係は実験データをよくあらわした. よってポリカーボネート樹脂の逆負荷過程の応力 - ひずみ関係は、緩和現象が変形挙動に及ぼす影響を調査することで説明できる.

本研究で構築した逆負荷過程の応力 - ひずみ関係式(5-9)と先行研究により構築された順負荷過程の応力 - ひずみ関係式を比較すると、クリープひずみ速度 $\mu$ の関係式において相違している. これは順負荷過程でのクリープ試験ではクリープひずみが増大傾向のみをあらわす一方で、逆負荷過程ではクリープひずみが増減される点において異なる傾向を示すためであり、負荷状態の履歴に強く依存していると考えられる. また本研究で構築した逆負荷過程の応力 - ひずみ関係式において、逆負荷を開始した瞬間の応力が十分に小さい時について考える. 式(5-6)におけるクリープひずみ速度の下限値 $\mu_{min}$ およびクリープひずみ速度の上限値と下限値の差分 $\Delta\mu$ はほとんどゼロとみなせることから、

式(5-9)はひずみと応力の線形式となる。ここで先行研究により構築された順負荷過程の応力 - ひずみ関係と相違しており, 本研究で構築した逆負荷過程の応力 - ひずみ関係式は逆負荷過程についてあらわした関係式であることが示された。したがって, 順負荷過程と逆負荷過程の応力 - ひずみ関係を同一の関係式で構築するためには, 順負荷過程および逆負荷過程に負荷状態の履歴を詳細に調査することが必要である。

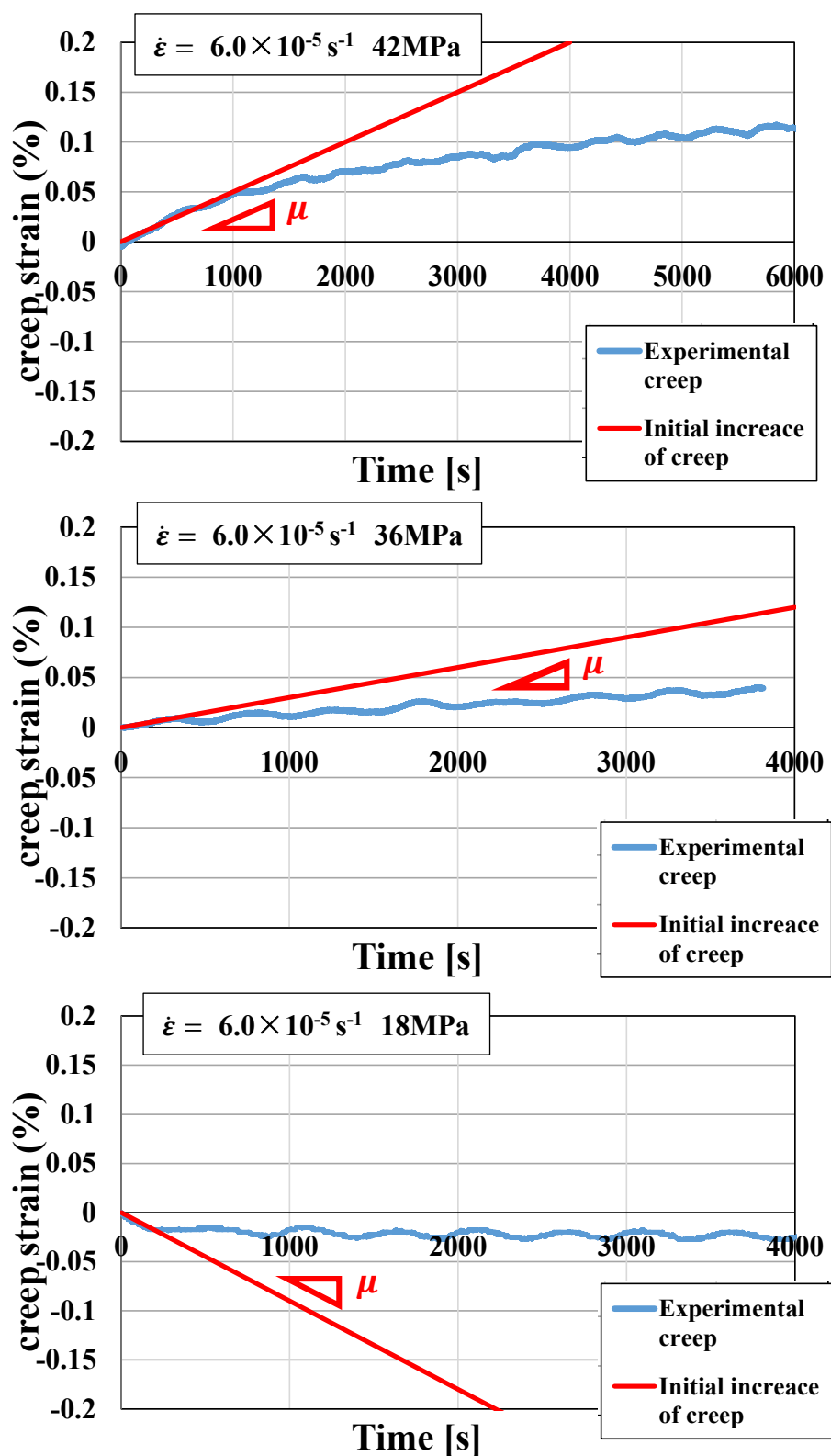


Fig.5-1 Relationship between  $\mu$  and time of PC resin

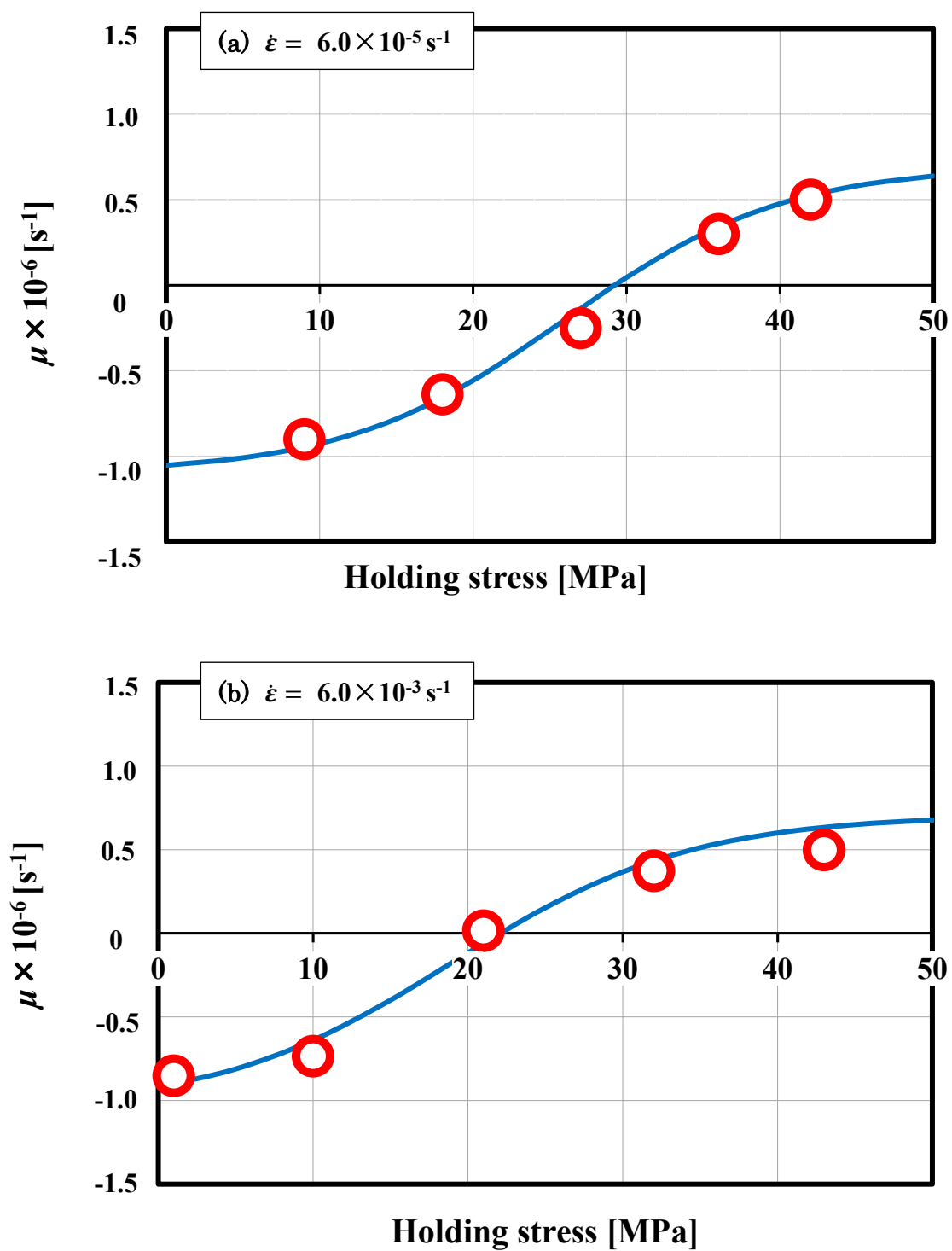


Fig.5-2 Relationship between  $\mu$  and holding stress of PC resin.

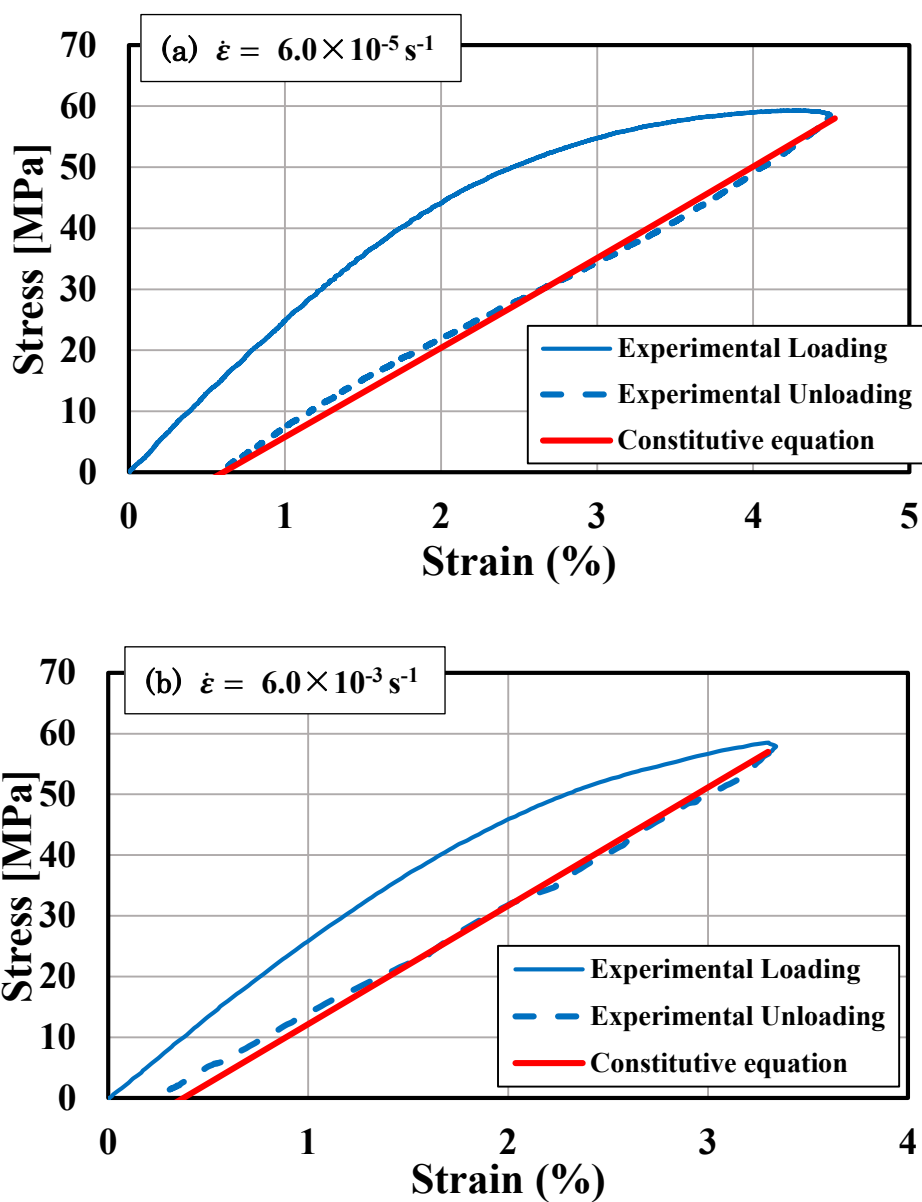


Fig.5-3 Comparison of stress-strain curves of PC resin under uniaxial tensile unloading.

## 第6章 結言

本研究室ではこれまで、熱可塑性樹脂材料の負荷試験から得られた応力 - ひずみ関係や緩和挙動に基づいて、暫時的な弾性係数および緩和開始直後の緩和速度を決定することで、熱可塑性樹脂材料の構成方程式を構築することを目指してきた。機械構造用部品の実用的な設計に適用できる構成方程式を構築するためには、順負荷および逆負荷にかかわらず、応力 - ひずみ関係が表現できる構成方程式を構築する必要がある。

本研究では、熱可塑性樹脂材料の一つであるポリカーボネート樹脂を用い、熱可塑性樹脂材料の逆負荷過程における応力 - ひずみ関係を構築する上で大きく影響を及ぼす緩和現象について調査した。

本研究から以下の結果が得られた。

- (1) ある応力状態まで  $6.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  のひずみ速度で負荷したのち、応力を低下させていく逆負荷過程で、およそ  $30 \text{ MPa}$  より高い応力で維持すると、クリープひずみは増大していく。またこの応力より低い応力まで逆負荷を加えて応力を保持するとクリープひずみが減少していく現象がみとめられた。すなわちクリープひずみ速度  $\mu$  は保持する応力が大きくなるにつれて増大していく。またクリープひずみ速度  $\mu$  はある上限値と下限値をもつと考えられるため、クリープひずみ速度  $\mu$  と保持した応力の関係は

$$\mu = \frac{\Delta\mu}{1 + \exp\{-\beta(\sigma - \sigma_b)\}} + \mu_{min}$$

であらわされる。ただし  $\mu_{min}$  は同一のひずみ速度条件内のクリープひずみ速度  $\mu$  の下限値であり、 $\Delta\mu$  はクリープひずみ速度  $\mu$  の上限値と下限値の差分、 $\beta[-]$  は定数、 $\sigma_b[\text{MPa}]$  は変曲点の保持応力である。また  $\sigma[\text{MPa}]$  は任意の保持応力をあらわしている。よって上式を用いることで、逆負荷過程の緩和現象による変形挙動を表現することができる。

- (2) 実験的に得られた暫時的な弾性係数  $\hat{E}$  とともに、(1) で得られた  $\mu$  を用いて、以下の関係で変形挙動を記述することができる。ただし、 $\dot{\sigma}$  は逆負荷過程で除荷していくときの応力速度である。

$$\varepsilon - \varepsilon_R = \left( \frac{1}{\hat{E}} + \frac{\mu_{min}}{\dot{\sigma}} \right) (\sigma - \sigma_R) + \frac{\Delta\mu}{\beta \dot{\sigma}} \ln[1 + \exp\{\beta\{(\sigma - \sigma_R) - \sigma_b\}\}]$$

ただし $\sigma_R$ および $\varepsilon_R$ はそれぞれ逆負荷を開始した瞬間の応力とひずみである。上式は逆負荷過程の応力 - ひずみ関係の実験結果をよくあらわした。また、この応力 - ひずみ関係は順負荷過程の応力 - ひずみ関係と比べて、クリープひずみ速度 $\mu$ の関係式において相違しており、クリープひずみの増分だけではなく減少分についても考慮すべき点で違いがみられた。

以上より、熱可塑性樹脂材料のうち、ポリカーボネート樹脂について逆負荷過程における緩和現象が変形挙動に及ぼす影響を調査した。クリープ試験における瞬間的なクリープひずみの変化量から、負荷状態に依存する緩和係数を決定することで、逆負荷過程の応力 - ひずみ関係を構築することができる。また先行研究で構築された順負荷過程の応力 - ひずみ関係と比較するとクリープひずみ速度 $\mu$ の関係式において相違しており、今後、順負荷過程と逆負荷過程の応力 - ひずみ関係を同一の関係式で構築することが望まれる。

したがって本研究により、ポリカーボネート樹脂の逆負荷過程における応力 - ひずみ関係が表現できた。ポリカーボネート樹脂を用いた機械構造用部品を設計するためのより適切な設計指針を実現できると考えられる。



## 参考文献

---

- (1) プラスチックを取り巻く国内外の状況，環境省  
<https://www.env.go.jp/council/03recycle/y0312-03/y031203-s1r.pdf>
- (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，(2008).
- (3) 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).
- (4) 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).
- (5) 妹尾学，栗田公夫，矢野彰一郎，澤口孝志，“基礎 高分子科学”，pp.191-193，(2000)
- (6) 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).
- (7) 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・ティイー・エス (2009)，pp69-74.
- (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.257-260，(2016).

## 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．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，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，御丁寧にご指導して頂き，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坂本俊樹君，林純也君，原大貴君，松岡勇貴君，山浦優人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服部君，一尾君，石川君，末松君，田中君，山田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．

岩谷 拓真