

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820013

研究課題名(和文) 高分子材料の15年連続クリープ試験計画

研究課題名(英文) Test plan for 15 years creep test of polymeric materials

研究代表者

坂井 建宣 (SAKAI, Takenobu)

埼玉大学・研究機構・准教授

研究者番号：10516222

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ポリプロピレン材を対象として長期クリープ試験を行った。また様々な温度における短時間クリープ試験、等ひずみ速度試験および等負荷速度試験からクリープコンプライアンスを算出し、時間-温度換算則を適用することによりマスター曲線を作成し、長期クリープ試験結果と比較した。短期クリープ試験結果は長期クリープ試験と良い一致を示し、ポリプロピレン材はW.L.F式による時間-温度換算則が最も適していることが明らかとなった。また等ひずみ速度試験、等負荷速度試験結果は一部のみが長期クリープ試験結果と一致したが、それ以外では一致しなかった、これは非線形粘弾性挙動の発現が原因であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Long-term creep tests for over one year were carried out using Polypropylene. Moreover, short-term creep tests, constant strain rate tests and constant loading rate tests were carried out at various temperature. Creep compliance was calculated by using these short-term tests data, and to get master curves of creep compliance, the time-temperature superposition principle was applied to these data. Master curve of the short-term creep tests data were coincide with the long-term creep tests, and it was clear that the W.L.F. equation was suit on the polypropylene. On the results of the master curves from constant strain-rate and loading-rate tests, they were not coincide with the long-term creep tests. It was cleared that the reason of disagreement was the non-linear viscoelastic behavior of polypropylene.

研究分野：粘弾性力学

キーワード：粘弾性力学 クリープ試験 時間-温度換算則 高分子材料

## 1. 研究開始当初の背景

高分子材料およびその複合材料は、その粘弾性的特性のために、時間および温度に依存して変形が進行する粘弾性挙動が生じる。また近年、10年以上の寿命を保証する製品が増加してきており、製品設計上、その粘弾性挙動を把握することは必要不可欠である。

これまで、数多くの研究者が、高分子材料およびその複合材料の長期寿命予測を行うために、加速試験法である時間-温度換算則に関する研究を行ってきた。特に申請者は、時間-温度換算則を応用して、温度以外の影響因子(繊維含有率・結晶化度など)に関する時間-影響因子換算則を提案している。また粘弾性特性と同様に時間に依存して変化する材料の性質(フィジカルエージング)についても、同様に提案している。これら提案された手法を用いて、一週間クリープ挙動予測を複合材料について行い、予測値と実験値との良い一致を得ている。

時間-温度換算則は古くから存在しており、大きく分けて3種類ある。それらはW.L.F型およびアレニウス型、そして宮野らが提唱している修正-時間-温度換算則である。申請者がこれまで用いてきたのは、アレニウス型時間-温度換算則だが、他の手法でも長期寿命予測は可能である。しかし、算出される寿命の値はそれぞれの方法により異なるため、どの材料に、どの方法が最も正確に寿命を算出可能であるか検証する必要がある。算出した寿命の精度評価のためには、長期クリープ試験結果が必要不可欠である。

これまで時間-温度換算則を用いて予測された長期クリープ変形挙動を実際の長期クリープ試験結果と比較した研究は、金沢工業大学 宮野グループの1年半のクリープ試験(非公開)を行った結果が世界で最も長い。しかし公開されている研究では、ほとんどが数日程度、長くて1か月程度である。申請者も最長で1週間の試験しか行えていない。それは、高分子材料が温度や応力変化に敏感であり、外乱に弱いため、長期間クリープ試験の実施が困難とされているからである。

長期間のクリープ試験を実施するためには、外乱の影響を極力受けないクリープ試験装置が必要不可欠である。本研究では、外乱の中でも地震・停電の二つを重視し、これらの影響をほとんど受けることがない試験装置の開発を行うとともに、可能な限り長期クリープ試験を実施する。また、短時間クリープ試験および動的粘弾性試験を行い、各種時間-温度換算則に基づく長期クリープ挙動予測を行い、実験値と予測値を比較することで材料に最適な時間-温度換算則を提案する、もしくは新しい時間-温度換算則の提案を行う。

## 2. 研究の目的

高分子固体の粘弾性特性を求めるための試験は、主に2種類に分けることができる。そのうちの一つが静的粘弾性試験(クリープ試

験や応力緩和試験、定ひずみ速度試験や定負荷速度試験)であり、もう一つが動的粘弾性試験である。また、粘弾性パラメータは試験方法に依存して変化しないことになっている。例えば Schapery らは粘弾性応力解析に関する変換などについて、試験方法に依存しないことを理論的に明らかにしている。しかし、異なる試験環境の場合はもちろんのこと、実際に同じ試験装置・同じロットの材料など同一の条件における異なる粘弾性試験を行い、比較している文献は少ない。そこで、本研究では、同じ試験方法で異なる試験環境および同一の試験装置における異なる試験方法における粘弾性特性を、同じロットの試験片を用いた試験を行って、比較を行うことを目的とした。また、長期クリープ試験として、外乱の影響を受けにくい装置の開発および、長期クリープ試験を実施し、比較を行うことで試験方法に関する検討を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 使用材料

本研究では、ポリプロピレン(PP)(MA3, 日本ポリプロ(株))をホットプレスにて200×200×3 mmに成形し、ファインカッターにて55×10×3 mmの短冊状に切り出した。成形後に100℃の炉にて24時間の熱処理を行い、材料の結晶状態の均質化を行った。

### (2) 試験装置および試験方法

本研究では、試験装置概要図を図1に示す。この試験装置は三点曲げの定変位速度試験、定荷重速度試験、応力緩和試験、クリープ試験を、ロードセルで荷重を取得しアクチュエータで変位を制御するフィードバック荷重制御で行う。本研究の開発環境はLabVIEW 2010を用いた。使用した機器はロードセル(KYOWA(株)製, LTZ-50KA-PJ, 容量500N)・炉(ヤマト科学(株)製, DVS402)・アクチュエータ(Oriental motor(株)製, EACM4D10ARAC)を用いた。

長期クリープ試験を行うために、停電や地震などの影響を受けて試験が中断しないよう、無停電電源装置の設置および、多大な荷重が発生した際には試験結果に影響が及ばないように、変位を固定するなどの制御を可能としている。

短時間および長時間3点曲げクリープ試験は、負荷は応力依存性がないとされる曲げ強さの1/10応力である3.76 MPaと定めた。短時間クリープ試験において、試験時間は1000分間、試験温度は40℃から100℃とした。長時間クリープ試験においては、試験温度40℃、試験時間は415日間とした。

また、異なる粘弾性試験方法として、定ひずみ速度および定負荷速度での静的曲げ試験を、40~100℃大気中で行い、得られた結果から粘弾性構成方程式を用いてクリープコンプライアンスに変換し、評価を行った。

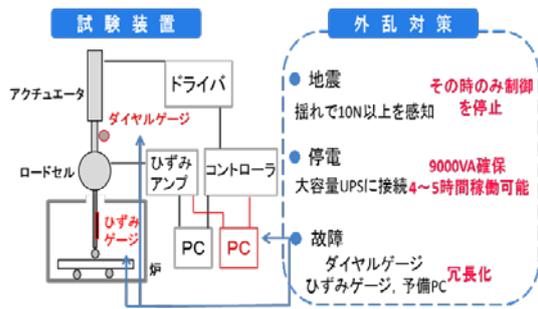


図1 長期クリープ試験装置概略図

(3) 外乱対策

この試験機は長期クリープ試験での運用を予定しているため、その妨げとなる外乱のうち地震と停電に対する対策を施している。まず、地震でゆれが発生した場合、荷重の測定が正確にできないだけでなく、急激な荷重変化により試験機が故障してしまうことも考えられる。そのため、10 N以上の荷重を検知した場合、自動でアクチュエータを停止するように設定している。実際に試験装置に振動を与えてみたところ 10 N 以上の場合停止した。そして、停電に対しては UPS を常備することで、9000VA の電力を確保している。そのため停電時でも 4~5 時間稼働することができる。長期試験中に無電源でも運転できることも確認できている。また長期の運用による機器の故障に対応するため予備の機材を用意している。実際に本研究でも 30 日程度の連続運転を行うことに成功している。

4. 研究成果

(1) 試験機の校正

初めに、本研究で作製した試験装置の変位制御と荷重制御について校正試験を行った。変位に関しては目標とする変位分稼働したかをレーザー変位計で計測した 5 つの変位をそれぞれ 5 回ずつ計測した。荷重に関しては電子天秤で荷重を計測した錘をロードセルで計測し確認した。各錘で 5 回ずつ計測した。

その結果を図 2 に示す。縦軸が入力値、横軸が出力値を示している。 $R^2$  値が 1 となったので制御が正確であることが確認された。

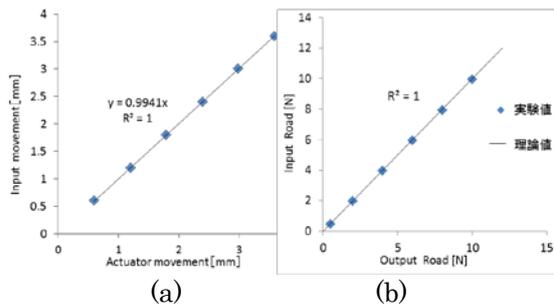


図2 クリープ試験装置校正結果

(a) アクチュエーター制御, (b) 荷重制御

(2) 短期クリープ試験

短期クリープ試験の結果を図 3(a) に示す。横軸には時間の対数を、縦軸にはクリープコンプライアンスを用いて表している。温度と時間の増加にともなってクリープコンプライアンスも増加していくことから、温度および時間依存性が確認された。次に基準温度を 40 °C として、それ以外の温度条件のクリープ試験結果を時間軸方向に平行移動させることで重ね合わせを試みた。その結果、図 3 (b) に示すようななめらかな一本のマスター曲線を得ることができた。マスター曲線製作時の時間軸方向への移動量であるシフトファクターを、横軸に試験温度の逆数をとって図 4 に示す。その結果、W.L.F.型の時間温度換算側の式より求めたシフトファクターと一致することから W.L.F.型の時間温度換算則に従うことが確認された。このときのパラメータは  $C_1 = 2600$ ,  $C_2 = 50000$ ,  $T_R = 318$  となった。

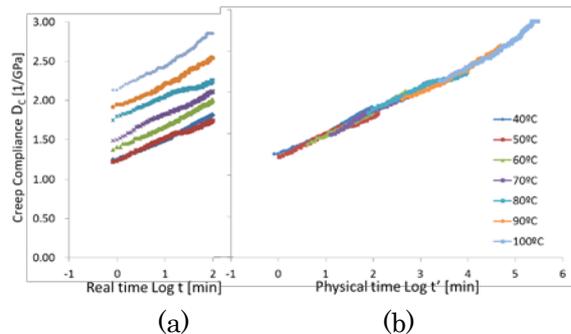


図3 クリープ試験結果

(a) クリープコンプライアンス曲線, (b) マスター曲線 (基準温度 40°C)

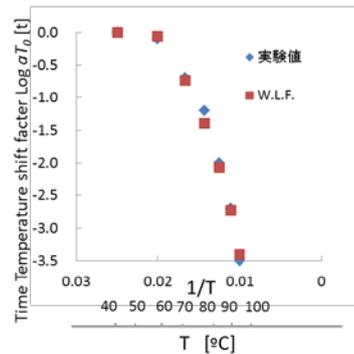


図4 シフトファクター

(3) 定変位速度試験

定変位速度試験の結果を図 5 に示す。横軸にひずみ、縦軸に応力を用いて表している。試験温度が上昇するにしたがって、弾性率が低下していることから、温度への依存性が確認できる。この結果からクリープコンプライアンスを求める。本来であれば、試験結果より算出される各試験時間における応力とひずみを用いて、各試験時間のリラクゼーションモデュラスを算出する。さらにそれらをラプラス変換し、その逆数をラプラス逆変換することによりクリープコンプライアンスを算出する。しかし本実験ではラプラス変換の有無に

よりクリープコンプライアンスの値がほとんど変化しなかった（誤差 2%程度）。そのため単にリラクゼーションモデュラスの逆数をクリープコンプライアンスとして用いている。

その結果を図 6 (a)に示す。横軸には時間の対数を、縦軸にはクリープコンプライアンスを用いて表している。温度の上昇と時間の増加に伴いコンプライアンスが増加しており時間温度の依存性が確認できた。これを基準温度 40 °C として時間軸方向へ平行移動させることにより重ね合わせを試みる。その結果、図 6 (b)に示すような一本のマスター曲線を得ることができた。このときのシフトファクターを図 7 に示す。時間軸方向への移動量が温度の逆数に比例しているため、クリープ試験とは異なり、アレニウス型の時間-温度換算則が適用されることが明らかとなった。

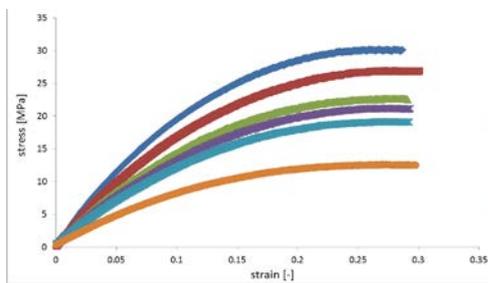


図 5 様々な温度における定変位速度試験結果

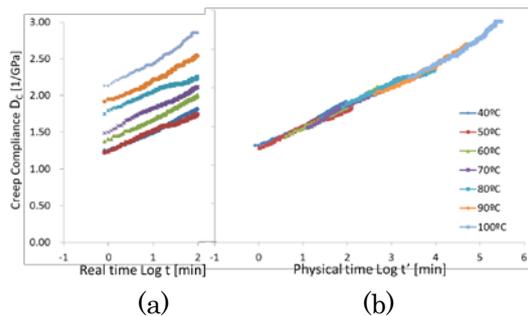


図 6 様々な温度における定変位速度試験結果より得られたクリープコンプライアンス  
(a) クリープコンプライアンス曲線, (b) マスター曲線 (基準温度 40°C)

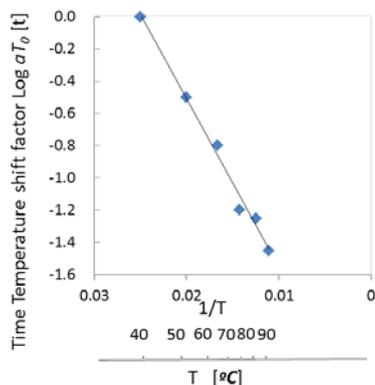


図 7 定変位速度試験より得られたマスター曲線作成時のシフトファクター

#### (4) 定負荷速度試験

定荷重速度試験の結果を図 8 に示す。横軸にひずみ、縦軸に応力を用いて表している。定変位速度試験と同様に試験温度が上昇するにしたがって、弾性率が低下していることから、温度への依存性が確認できる。この結果をもとに式(14)を用いてクリープコンプライアンスを求める。その結果を図 9 (a)に示す。横軸に時間の対数、縦軸にクリープコンプライアンスを用いて表している。温度の上昇と時間の増加に伴いコンプライアンスが増加しており時間温度の依存性が確認できた。これを基準温度 40 °C として時間軸方向へ平行移動させることにより重ね合わせを試みる。その結果、図 9 (b)に示すような一本のマスター曲線を得ることができた。このときのシフトファクターを図 10 に示す。その結果、W.L.F.

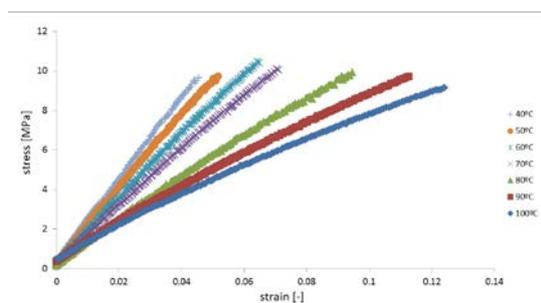


図 8 様々な温度における定負荷速度試験結果

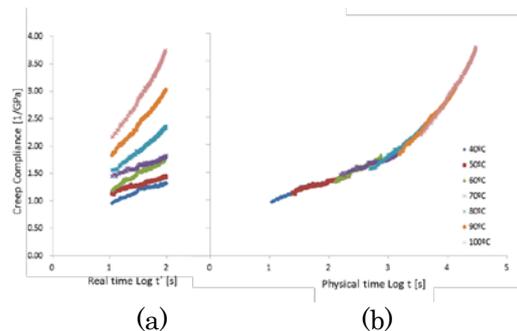


図 9 様々な温度における定負荷速度試験結果より得られたクリープコンプライアンス  
(a) クリープコンプライアンス曲線, (b) マスター曲線 (基準温度 40°C)

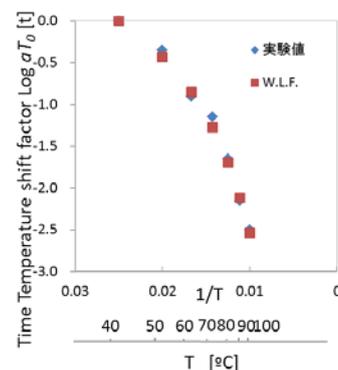


図 10 定負荷速度試験より得られたマスター曲線作成時のシフトファクター

型の時間-温度換算側の式より求めたシフトファクターと一致することから W.L.F型の時間温度換算則に従うことが確認された。このときのパラメータは  $C_1 = 235$ ,  $C_2 = 5500$ ,  $T_R = 313 \text{ K}$  となった。

(5) 各種試験方法による長期予測結果の違いと実際の長期試験結果との比較

前節で述べた結果より各試験で求めたマスター曲線および長期クリープ試験の比較を行った。縦軸にクリープコンプライアンス、横軸に時間の対数をとって表すと図 11 のようになった。まず静的試験である短期クリープ試験より求めたマスター曲線に着目すると、実際の長期クリープ挙動と一致することが確認できた。

次に準静的試験である定変位速度試験と定負荷速度試験の結果を比べると 2 つの曲線はほぼ同じ挙動を描いていることが明らかになった。しかし長期クリープ試験と比較すると実際のクリープ挙動よりもはるかに大きいクリープコンプライアンスを示していた。さらにマスター曲線の長時間側ではさらに大きくクリープコンプライアンスが上昇していく点も他の試験の結果と異なっている。

次に本研究で、短期クリープ試験、定変位速度試験、定負荷速度試験より得られたシフトファクターに着目する。図 12 にすべてのシフトファクターをまとめる。縦軸に時間軸方向への移動量、横軸に試験温度の逆数をとって表している。先にも述べたように、高分子材料は個体によってばらつきが大きく同じ材料を用いても、必ずしも同じシフトファクターが得られるとは限らない。そのことをふまえて 3 つのシフトファクターを見比べると、短期クリープ試験と定負荷速度試験より得られたシフトファクターがほぼ同一の曲線状に表れていることが分かった。そしてどちらも W.L.F型の時間温度換算則に従っている。それに対し定変位速度試験ではアレニウス型の時間温度換算則に従い、移動量も他の試験と比べて大幅に小さい結果となった。

このシフトファクターの違いは各試験において発生している現象の違いに関係していると考えた。まずクリープ試験と定負荷速度試験では、どちらもクリープ現象が発生している。定負荷速度試験では微小時間で考えると、ある一定の負荷に対する変位の応答となっており全体ではクリープ現象の重ね合わせとなるのである。一方、定変位速度試験では応力緩和現象を扱っている。定負荷速度試験とは逆に、微小時間においての一定の変位に対する負荷の応答からリラクゼーションモジュラスを算出している。さらにこの試験で求めることができるのはリラクゼーションモジュラスであり、それをラプラス変換した後に逆数をとってラプラス逆変換を行う過程を踏まないとクリープコンプライアンスを求めることができない。この根本的な試験のメカニズムの違いがシフトファクターの違いに影響して

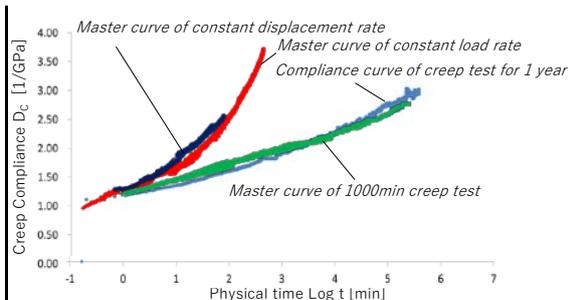


図 11 短時間クリープ試験、定変位速度試験、定負荷速度試験および長期クリープ試験結果

いるのではないかと考えられる。

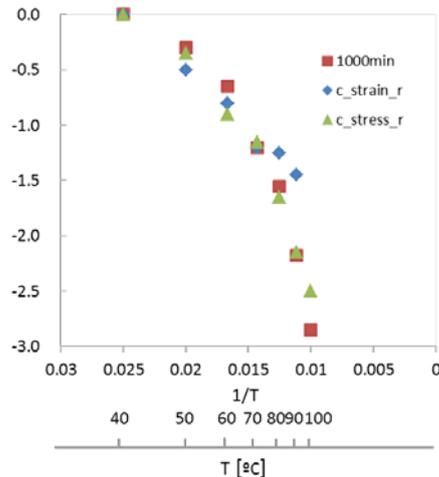


図 12 各種試験方法におけるマスター曲線作成の際に得られたシフトファクター

(6) 準静的試験結果による予測が困難であることに対する考察

図 13 にみられるように、準静的試験結果は、性的試験結果と短時間領域のみが一致する結果となったことから、準静的試験においては非線形粘弾性挙動が発生していることが考えられる。そこで、非線形性、特に応力依存性が生じているかどうかを明らかにするために、非線形性の有無を確認する試験を考案し、行った。

試験は、図 13 に示すように、同じ試験片に対して様々な応力におけるクリープ試験を 10 秒間行い、100 秒間の除荷を行う。この 10 秒後のクリープコンプライアンスの値を用いて評価を行う。クリープコンプライアンスは線形粘弾性範囲であれば、負荷応力に依らず一定の値を示すが、応力依存性を示す場合はクリープコンプライアンスが増大する結果が得られる。

得られた試験結果を図 14 に示す。かなり小さい応力レベルから、非線形性が生じていることが確認できる。非線形性との判断は最小値から 3 %以上上昇したかどうかで行った。この結果より、温度の上昇とともに線形性を示す応力レベルが低下していることが見て取れる。これは温度の上昇に伴い分子鎖の動きが活発になり、少ない応力レベルで変形が容易になっていることが原因であると考えられ

る。

また、これらの試験結果より、最低でも 0.5 MPa、最大でも 0.9 MPa 以上の応力を加えることで非線形性が生じてしまうこと、が明らかとなった。またこれより、準静的試験結果を考察すると、試験中の応力レベルは明らかにこれらの応力より高い結果であることが、準静的試験結果がクリープ試験結果と異なる結果を示した原因であることが明らかとなった。

なお、クリープ試験結果同士が同じ結果を示したのは、短期クリープ試験も長期クリープ試験も、ともに同様の応力レベルにおける実験であったことから、応力依存性の影響を受けなかったことが原因であると考えられる。

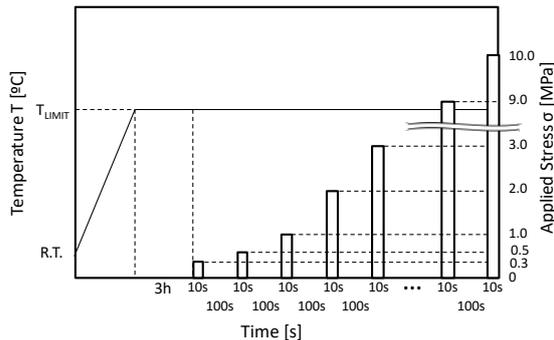


図 13 粘弾性特性の非線形性確認試験における  
応力・温度履歴

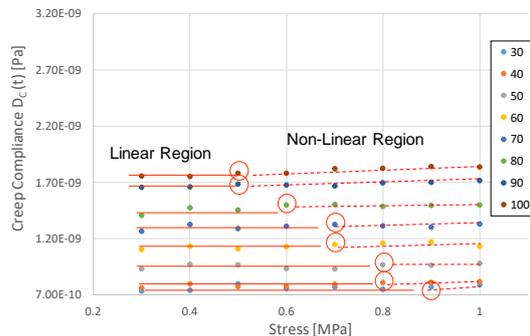


図 14 非線形性確認試験結果

#### (7) 結言

本研究では、様々な粘弾性評価試験を行い、得られた粘弾性特性から、長時間の変形予測を行った。それらの結果を長期クリープ試験結果と比較し、方法の違いによる長期寿命予測精度を明らかにした。

準静的試験により得られる粘弾性特性は非線形性の影響を大きく受けていることが明らかとなった。また非線形性確認試験により、非線形性発現応力を明らかにし、その温度依存性も明らかにした。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

1) 坂井建宣，ポリプロピレンの粘弾性特性係

数と粘弾性試験の関係，M&M2015 材料力学カンファレンス，慶應義塾大学矢上キャンパス（神奈川県横浜市）322，(2015-11-21)〔図書〕(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://mehp.mech.saitama-u.ac.jp/>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

坂井 建宣 (SAKAI, Takenobu)

埼玉大学・研究機構・准教授

研究者番号：10516222