

令和6年度 卒業論文

高密度ポリエチレンの
非線形伸長クリープ変形における時間応力換算

名古屋大学 工学部 物理工学科
増淵研究室

082120204 黒柳春気

要旨

本研究は、高密度ポリエチレン (HDPE) の伸長クリープコンプライアンスに対して融点の以下の温度かつ降伏応力以下の応力内のさまざまな温度や応力での時間応力換算が成立するかおよび換算が成立する場合、シフト因子が Eyring 型になるかどうかを調べることを目的とした。先行研究において、HDPE の非線形伸長クリープにおけるクリープコンプライアンスは縦横で時間スケールで変化させることによって一つのマスターカーブを作ることができることが知られている。しかし、長時間領域においては実際の値とマスターカーブが一致せず時間応力換算が成立しないということもまた報告されている。また、時間応力換算が成立する場合、熱活性化過程に応力の寄与を追加した Eyring の式で記述できることも期待できると言われている。

本研究では、95°C の急冷によって作製した HDPE シートから試験片を切り出し、温度範囲を 40°C から 80°C において、応力範囲を 2MPa から 10MPa として非線形伸長クリープ測定を行った。それぞれの温度でのクリープコンプライアンスが応力に依存することを示し、クリープコンプライアンスの重ね合わせを試みた。40°C から 70°C において 0.6MPa から 6MPa、80°C においては 0.6MPa から 4MPa のクリープコンプライアンスのカーブを長時間領域で重ね合わせることができた。この時の横シフト因子 a_σ を Eyring プロットにより解析したところ、クリープコンプライアンスの重ね合わせと同じく 40°C から 70°C において 0.6MPa から 6MPa、80°C においては 0.6MPa から 4MPa で $\ln a_\sigma$ と σ のあいだに線形関係が見られた。このことからクリープコンプライアンスの重ね合わせが成立する応力範囲の長時間領域において時間温度換算が成立し、Eyring 型であることがわかった。また、重ね合わせができなかった 40°C および 80°C の 8MPa においてエネルギー状態が Eyring 型の直線から予想できるエネルギー状態よりも大きかった。よって大応力下では強い非平衡条件下となり Eyring の想定から外れていると考えられる。

目次

要旨	1
第1章 緒言	3
1.1 高密度ポリエチレン (HDPE)	3
1.2 伸長クリープ測定	3
1.3 時間温度応力換算則	6
1.4 本研究の目的	8
第2章 試料	9
2.1 HDPE シートの作製	9
2.2 示差走査熱量測定	9
2.3 引張試験	10
2.4 軟化点測定	11
2.5 線形粘弾性 (温度依存性)	12
第3章 伸長クリープ測定	13
3.1 クリープ測定の実験方法	13
3.2 線形領域におけるクリープ測定	14
3.3 非線形領域における伸長クリープ測定	17
3.4 考察	21
第4章 結言	23
第5章 謝辞	24
参考文献	25

第1章

緒言

1.1 高密度ポリエチレン (HDPE)

今日プラスチック材料は私たちの身の回りの様々なところで活躍している [1]。その中の一つであるポリエチレンはプラスチックの中でも熱可塑性樹脂の結晶性高分子に属している [2]。また、ポリエチレンは分子構造によって長い側鎖を持つ分岐構造の低密度ポリエチレン (LDPE)、多くの側鎖を持つ直鎖構造の直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、側鎖が短くて少ない直鎖構造の高密度ポリエチレン (HDPE) に分けられている [3]。HDPE は食用油の小型容器であったり、ガスパイプといったところで用いられている [4]。HDPE は丈夫な上に安価であるため、大量生産されている [5]。このように HDPE は日常的に使われているためその耐久性といった長期特性に関しては十分に調査する必要がある。

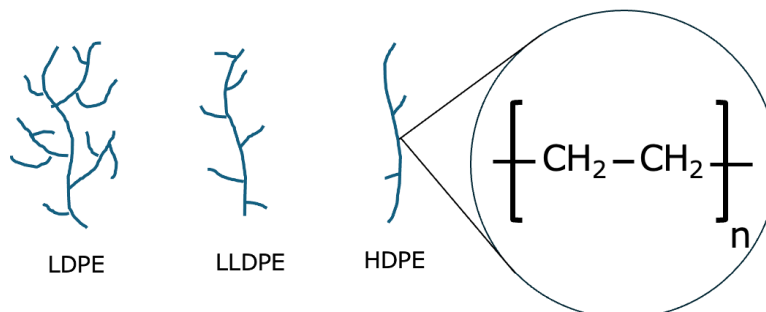
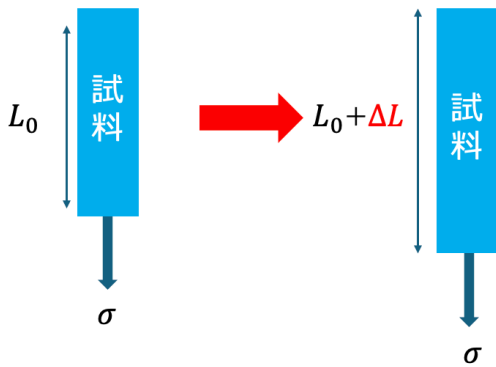


図 1.1 ポリエチレン分類

1.2 伸長クリープ測定

プラスチックの耐久性を理解する上で重要な現象の一つにクリープ現象がある [6]。クリープ現象とは物体に一定の負荷をかけ続けることで物体が変形することである [7]。クリープ測定を行うことで長時間負荷がかかった際の試料の変形挙動がわかり、材料として使う際の寿命や安定して予測できる荷重の予測に役立てられる [8]。図 1.2(a)(b) に伸長クリープ測定の概略を示す。クリープ測定は時刻 $t=0$ において応力 σ を試験片に与え、発生する試験片の伸び ΔL を測定する。この伸びを試験片の初期長で除した歪み $\epsilon(t)$ を測定するものである。

(a)



(b)

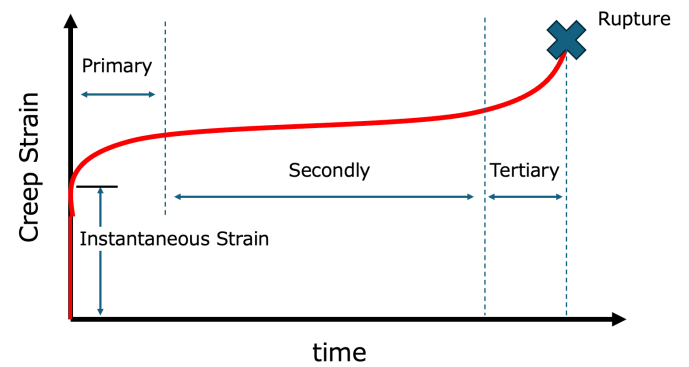


図 1.2 クリープ測定 (a): 概略 (b): 測定データ

弾性体と粘弾性体のクリープの違いを図 1.3 に示す。

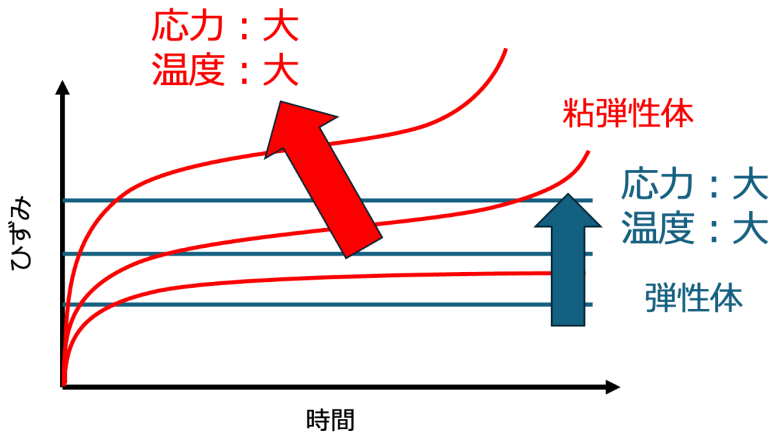


図 1.3 弾性体と粘弾性体のクリープの違い

弾性体では、Hooke の法則

$$\sigma = E\epsilon \tag{1.1}$$

に従うことが知られている [9]。ここで σ は応力、 E は弾性率、 ϵ は歪みを表している。この法則から弾性体のクリープ測定では一定の応力を印加することで一定のひずみが得られる。応力または温度を大きくすると、得られるひずみも大きくなる。

プラスチックのような粘弾性固体では、弾性と粘性の両方の性質をあわせ持つため弾性体とは挙動が異なる [10]。このような粘弾性挙動は弾性部分をバネ、粘性部分をダッシュポットで表したマクスウェルモデルとフォークトモデルと呼ばれる簡単な模型に基づいて考えられている [11]。マクスウェルモデルはバネとダッシュポットを直列に、フォークトモデルは並列に繋いだ簡単な模型である。この模型に基づいてクリープ曲線を描くと、マクスウェルモデルではクリープの変化が直線的になってしまい、粘弾性固体のクリープ挙動を正確に表現しているとはいえない。対して、フォークトモデルでは粘弾性固体のクリープ曲線と挙動が似ていることがわかる。粘弾性固体の場合、弾性体とは異なり時間とともにひずみは増大していく。印加応力が小さい時は十分長時間が経過したあとひずみは一定値となる。印加応力が大きい時に

はある程度時間が経過したのちにひずみがさらに大きくなり、やがて破断を示す。応力が十分小さい時歪みは応力に比例する。そこでひずみそのものではなく、ひずみの応力に対する係数として

$$D(t, T, \sigma) \equiv \frac{\epsilon(t)}{\sigma} \tag{1.2}$$

で表されるクリープコンプライアンス $D(t, T, \sigma)$ を用いる方が都合が良い [12]。ただし t は時間、 T は測定温度、 σ は印加応力とする。 $D(t, T, \sigma)$ は変形のしやすさを表す。微小応力下の線形領域では $D(t, T, \sigma)$ は σ に依存しない形となり、時間と温度にのみ依存する [13]。応用上重要となる長時間領域の挙動を知るには t 大きい領域での $D(t, T, \sigma)$ を用いる必要があるが、 t の大きな領域の測定には長い測定時間を要する [14]。何らかの方法を用いて t の大きな領域を短時間の測定で求められれば有用である。

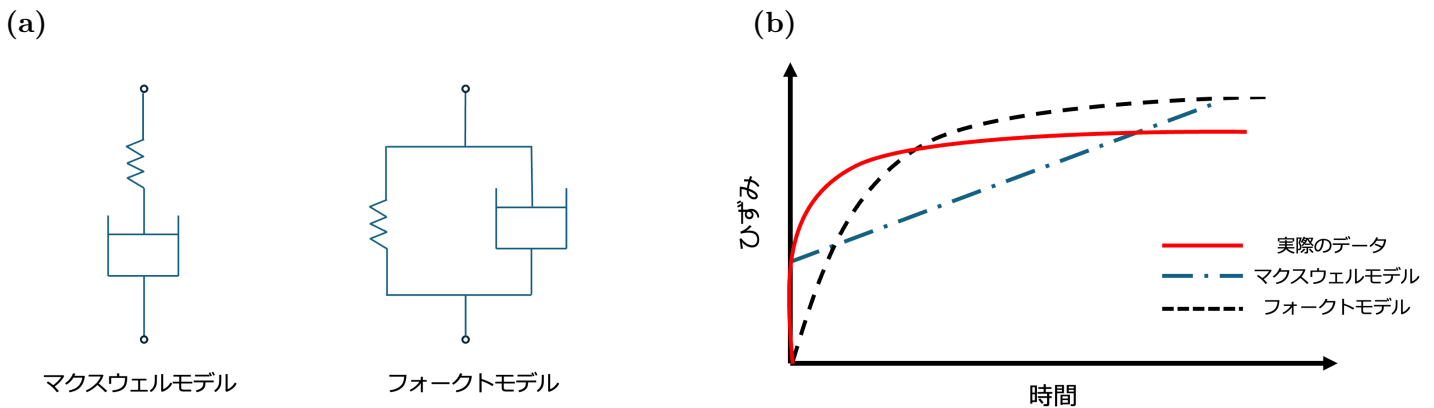


図 1.4 マクスウェルモデルとフォークトモデル (a): モデル図 (b): クリープの違い

1.3 時間温度応力換算則

高分子のような材料では、温度を上げると分子運動が加速して、緩和が加速する [15]。相構造が変化しない材料に対して、この加速効果は単純な時間スケールの変化と見なすことができると考えられている [16]。経験的に、ある温度における時間と応力をそれぞれ定数倍してやると他の温度での粘弾性挙動によりみかえることができることが知られている [17]。これを時間温度換算と呼ぶ。ある温度 T_{ref} に対して他の温度 T のクリープコンプライアンスは

$$D(t, T, \sigma) = b_T \cdot D\left(\frac{t}{a_T}, T_{\text{ref}}, \sigma\right) \quad (1.3)$$

のように換算できる。ただし a_T 、 b_T はシフト因子と呼ばれる量である。

固体のクリープ変形に関しては応力を考えることでも加速が見られることが知られている [18]。そこでこの加速を温度による加速と同種のものと考えれば、異なる応力に対する粘弾性挙動を換算できるものと期待できる [19]。この換算を時間応力換算と呼ぶ。Urzhumtsev と Makseimov [20] は低密度ポリエチレンに、Crissman と McKenna [21] はポリメタクリル酸メチルに、Lai と Bakker [22] は高密度ポリエチレンに対して時間応力換算のマスターカーブを作成した。

ある応力 σ_{ref} に対して異なる応力 σ でのクリープコンプライアンスは

$$D(t, T, \sigma) = b_\sigma \cdot D\left(\frac{t}{a_\sigma}, T, \sigma_{\text{ref}}\right) \quad (1.4)$$

のように期待できる。ただし a_σ 、 b_σ はシフト因子である。シフト因子 a_T 、 a_σ は温度や応力に対して運動がどれほど変化するかを程度を表す量と解釈できる [23][24]。結晶性高分子固体の場合、粘弾性は結晶領域での高分子鎖の運動を強く反映する [25]。反応速度論から a_T はエネルギーバリアを熱ゆらぎでこえる過程を反映すると考えられ、Arrhenius 型でよく表現できる [26]。

$$a_T = \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \quad (1.5)$$

ただし E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数： $8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ とする。

また、 a_σ は応力によってエネルギーバリアをこえやすくなることを反映すると考えれば、熱活性化過程に応力の寄与を追加した Eyring 型になるものと期待できる [27]。ここで Eyring の流動塑性理論 [28] を紹介する。Eyring の流動塑性理論のエネルギー図を図 1.5 に示す。

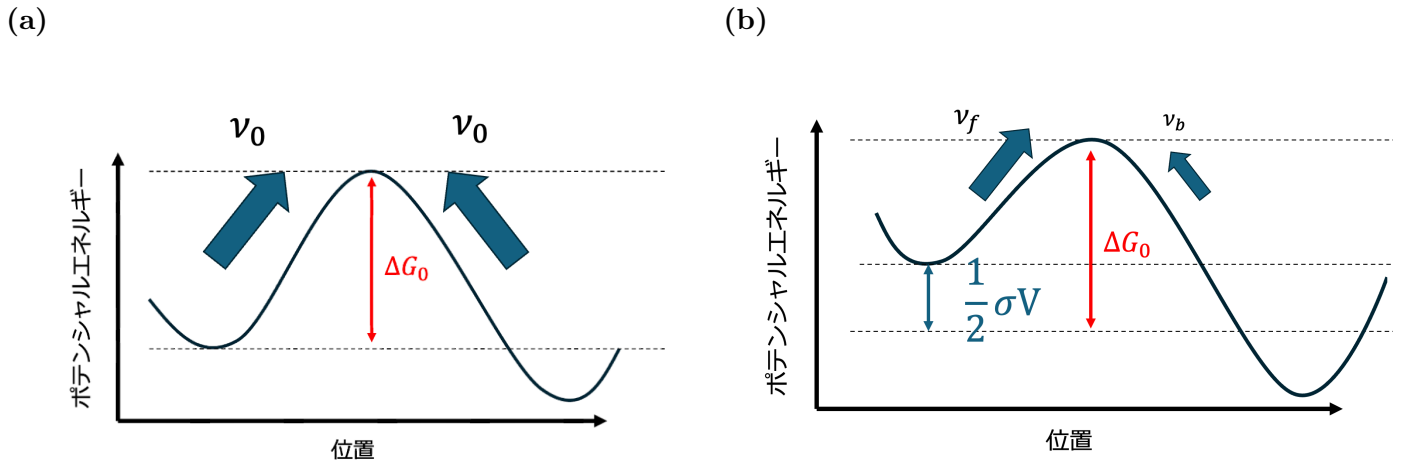


図 1.5 Eyring の流動塑性理論のエネルギー図 (a): 応力寄与がない場合 (b): 応力寄与がある場合

図 1.5(a) から擬似格子の中で熱運動していると考えられるポリマー鎖の分子セグメントは流動頻度 ν_0

$$\nu_0 = B \exp\left(\left[\frac{-\Delta G_0}{RT}\right]\right) \quad (1.6)$$

エネルギーバリア ΔG_0 を乗り越えて次の場所に流動する。この時、応力 σ を印加すると、エネルギー図は図 1.5(b) のようになり応力方向の流動頻度 ν_f および反対方向の流動速度 ν_b は

$$\nu_f = B \exp\left[\left(\frac{-(\Delta G_0 - \frac{1}{2}\sigma V)}{RT}\right)\right] = \nu_0 \exp\left(\frac{\sigma V}{2RT}\right) \quad (1.7)$$

$$\nu_b = \nu_0 \exp\left(\frac{-\sigma V}{2RT}\right) \quad (1.8)$$

でそれぞれ表される。これによって応力方向と反対方向の流動頻度に差が生まれ、流動速度 $\dot{\epsilon}$ は

$$\dot{\epsilon} \propto (\nu_f - \nu_b) = \nu_0 \exp\left(\frac{\sigma V}{2RT}\right) - \nu_0 \exp\left(\frac{-\sigma V}{2RT}\right) \quad (1.9)$$

$$\dot{\epsilon} = K \sinh\left(\frac{\sigma V}{2RT}\right) \quad (1.10)$$

と表される。ここで K は定数、 V は活性化体積である。また、応力の値が大きい時、流動速度 $\dot{\epsilon}$ は

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{K}{2} \exp\left(\frac{\sigma V}{2RT}\right) \quad (1.11)$$

と近似することができる。この高分子固体の流動速度の式から降伏応力の流動速度依存性についてはおおよそ記述できる。この理論を高分子固体のクリープの応力依存性について応用して考えると基準応力とある応力の流動速度比から

$$a_\sigma = \exp\left[\left(\frac{V}{2RT}(\sigma - \sigma_{\text{ref}})\right)\right] \quad (1.12)$$

が得られる。実際、高分子のクリープコンプライアンスに対して時間応力換算が成立し、 a_σ が Eyring 型になるという報告がある [29]。

1.4 本研究の目的

時間温度換算と比べて報告や解析例が限られており、その成否は十分に明らかとは言えない。そこで本研究では、高密度ポリエチレンの伸長クリープコンプライアンスに対して融点以下の温度かつ降伏応力以下の応力内のさまざまな温度や応力での時間応力換算が成立するかを調べる。また換算が成立する場合、シフト因子が Eyring 型になるかどうかを調べる。

第2章

試料

2.1 HDPE シートの作製

試料は HDPE(Aldrich 547999 2.2g/min) を用いた。150mm 四方、0.1mm 厚のアルミニウム板にポリイミドテープを貼ったものを 2 枚用意し、0.1mm 厚のスペーサとともに試料約 1.1g をはさんだ。Mini Test Press MP-2FH(東洋精機製作所) を用いて 200°C で 3 分間加熱溶融し、200°C、15MPa で 5 分間圧縮成形を行った。その後、95°C の水を入れた水槽に投入して急冷を行い HDPE シートを作製した。

図 2.1 にシート作製の概略を示す。

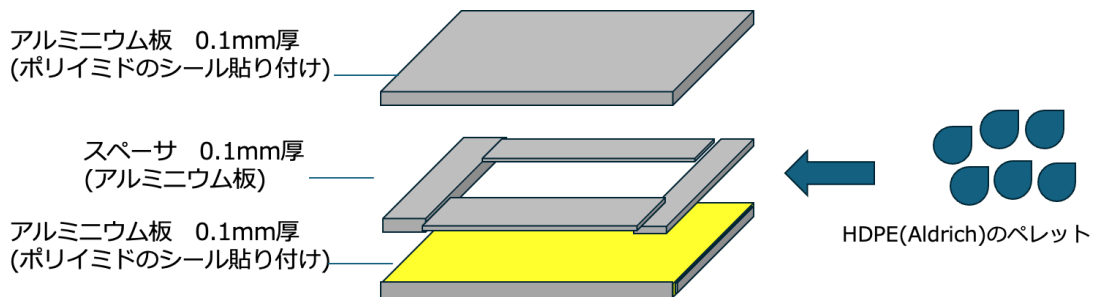


図 2.1 HDPE シートの作製

2.2 示差走査熱量測定

作製した HDPE シートから約 3mg 切り出し示差走査熱量測定を行った。DSC25(TA instruments) により、昇温速度を 10K/min で 60°C から 160°C までの温度で行った。融点はこの時の熱流のピークの最大値を採用して、その値は 126°C であった。融点付近の熱流を積分して融解エンタルピー ΔH を求めて結晶度 χ_c を次式により算出した [30]

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_f^*} \quad (2.1)$$

ここで ΔH_f^* は HDPE の完全結晶の融解エンタルピーで 293J/g である [31]。今回作製した HDPE シートの結晶化度は 54.9% であった。

2.3 引張試験

2.3.1 実験方法

作製した HDPE シートからスーパーダンベルカッター (SDMK-1000D, ダンベル) を用いてダンベル状の試験片を切り出した。ダンベル試験片のゲージ部分のサイズは 100mm × 100mm であった。卓上形精密万能試験機 (AGS-X, 島津製作所) を用いて HDPE の引張試験を行った。実験条件として、歪み速度を 10.0mm/min、室温下で行った。応力ひずみ曲線を図 2.2 に示す歪みが小さい範囲において応力は

$$\sigma = E\epsilon \quad (2.2)$$

に従うことが知られている。ここで σ は応力、 E は弾性率、 ϵ は歪みを表している。測定によって得られた歪み応力曲線から線形の部分を直線でフィットさせた。この直線の傾きを弾性率とした。

2.3.2 実験結果

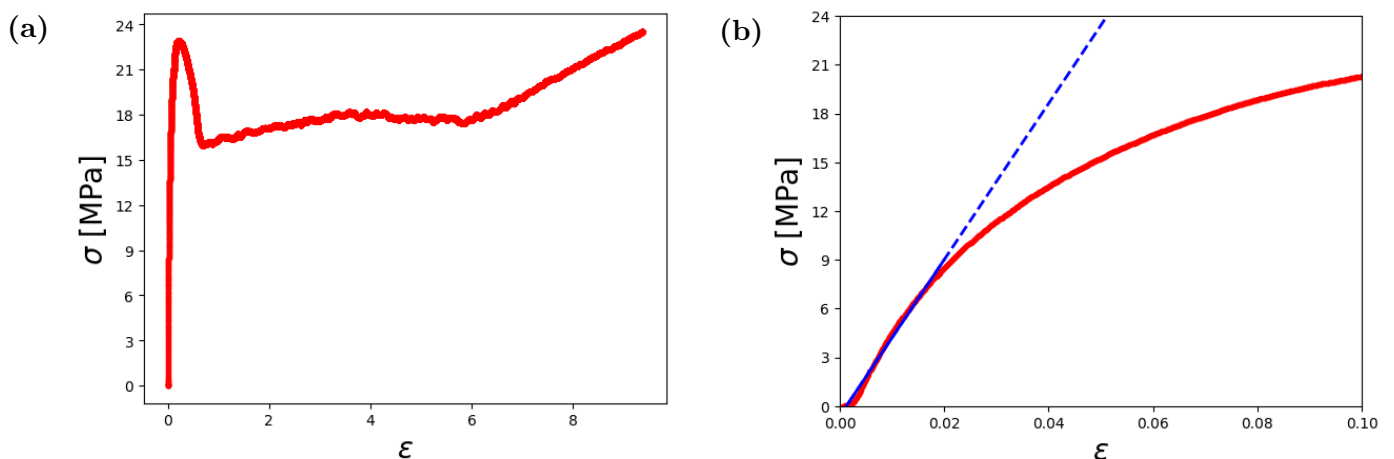


図 2.2 応力ひずみ曲線 (a): 測定した歪み全域 (b): 微小変形領域を拡大したもの

図 2.2 から歪みが小さい領域においては線形に応力が大きくなり、やがて極大に達し、減少したのちにほぼ応力一定となり、最後に再び上昇するということがわかる。降伏応力を極大応力として 22MPa であると推定した。これは典型的な結晶性高分子の力学挙動である。図 2.2(b) の線形領域を $\sigma = E\epsilon$ としてフィットして Young 率 E を求めたところ $E=478\text{MPa}$ となった。クリープ測定においては降伏応力を越えると粘弾性挙動が大きく変化すると考えられる。

2.4 軟化点測定

2.4.1 実験方法

作製した HDPE シートからスーパーダンベルカッター (SDMK-1000D, ダンベル) を用いて短冊状の試験片を切り出した。軟化点を求めるため、一定荷重を印加した状態で温度を上昇させ、試験片の伸びの変化を調べた。TMA450(TA instruments) を用いて、ゲージ部 8mm、荷重 0.005N の条件で 30°C から 100°C まで 5K/min で昇温した。

2.4.2 実験結果

図 2.3 に軟化点測定の結果を示す。

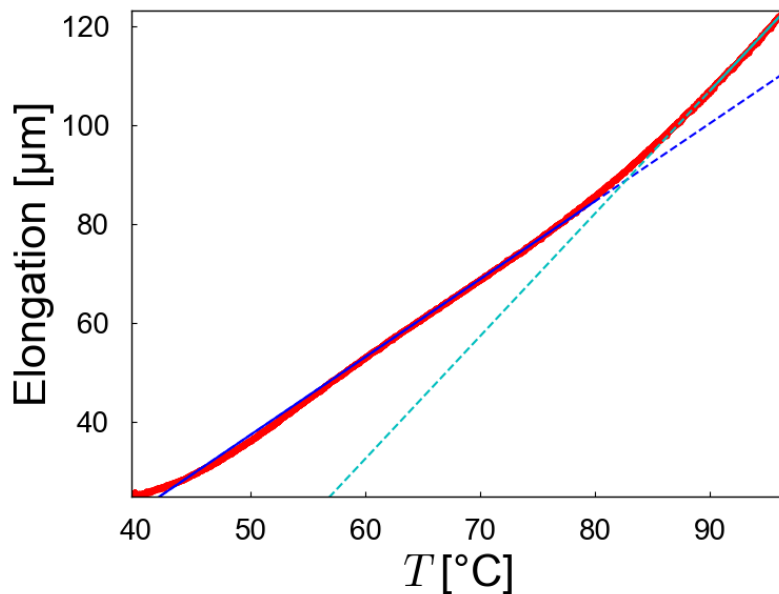


図 2.3 伸長の温度分散

図 2.3 より低温と高温とでは伸びの温度依存性が異なることがわかる。40°C から 80°C と 90°C 以降で傾きが変わっている。そこで 40°C から 80°C、90°C 以降のそれぞれの温度範囲のデータを直線で近似し、これら二つの直線の交点の温度を軟化点とした。軟化点は 82°C であった。軟化点より高温では HDPE の弾性率はかなり低くなるので、クリープ挙動も大きく変化するものと考えられる。本研究ではそのような高温領域での軟化点由来の変化を除外するため、クリープ測定温度は軟化点よりも低温にとどめることにする。

2.5 線形粘弾性 (温度依存性)

2.5.1 実験方法

回転レオメータ (DHR-2, TA instruments) を用いて HDPE の線形粘弾性の温度依存性測定を行った。作製した HDPE シートからスーパーダンベルカッター (SDMK-1000D, ダンベル) を用いて短冊状の試験片 (ゲージ部 100mm × 100mm) を切り出した。引張治具と DMA モードを使って引っ張りモードで粘弾性測定を行った。ひずみ 0.3 %、振動数 1Hz とし温度を 30°C 100°C までの範囲で、2.0°C/min で昇温した。

2.5.2 実験結果

図 2.4 に HDPE の貯蔵、損失弾性率 (E' 、 E'') および損失正接 ($\tan(\delta)$) を示す。

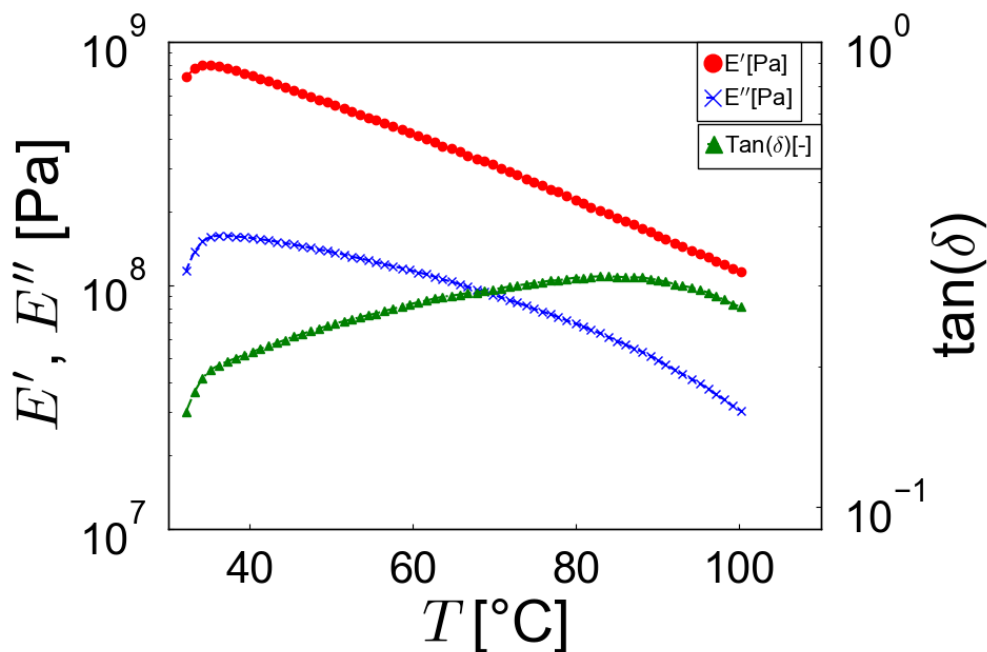


図 2.4 粘度の温度依存性

この温度領域では HDPE は結晶中の分子鎖の運動による緩和 (結晶緩和あるいは α 緩和) を示すことが知られている [32]。図 2.4 の $\tan\delta$ のピークは 1Hz の変形に対して緩和が最も強くなる温度に相当するので、ピーク温度を結晶緩和温度とみなす。結晶緩和温度は 84°C と見積もれる。これは図 2.3 の軟化点とほぼ同じである。以上の各測定の結果から、緩和モードや弾性率が大きく変化することなく、かつ降伏を生じないクリープ測定条件を決定した。以降温度範囲は 40°C から 80°C、応力範囲は 2MPa から 10MPa とする。

第3章

伸長クリープ測定

3.1 クリープ測定の実験方法

温度と応力を系統的に変化させてクリープコンプライアンスのデータを測定した。作製した HDPE シートからスーパーダンベルカッター (SDMK-1000D, ダンベル) を用いて短冊状の試験片 (ゲージ部 8mm × 1mm) を切り出した。TMA450(TA instruments) を用いて HDPE のクリープ測定を行った。印加応力と温度は 2 章で決めた範囲とし、測定時間を 1×10^4 s として測定を行った。このとき、試験片を測定温度にまで加熱させなければならないが、加熱には有限の時間がかかる。さらに、加熱時の熱膨張により試験片の寸法がわずかに変わってしまう。また、試験片がたるまないようにわずかな荷重を印加しておくのが一般的だが、高温に加熱する際にはそのわずかな荷重によるクリープ変形が生じる。これらはすべて測定されるクリープデータに対してアーティファクトとなってしまふ。そこで、本研究では以下の手続きに従ったクリープ測定を行うことでこれらのアーティファクトを可能な限り取り除いた。予備的測定から、本研究で用いる温度範囲では 10 分程度で装置と試験片の温度が一定となることがわかった。そこで、試験片をセットした後で 0.01MPa という微小な応力を印加した状態で目的の温度まで昇温させ 10 分間保持しその後に測定応力を印加することでひずみの時間変化を求めた。なお、10 分間の保持の際に熱膨張で試験片寸法が変わるため、測定応力印加直前の試験片寸法をもとに歪みを算出した。

図 3.1 にクリープ測定時の温度および応力の経時変化を示す。

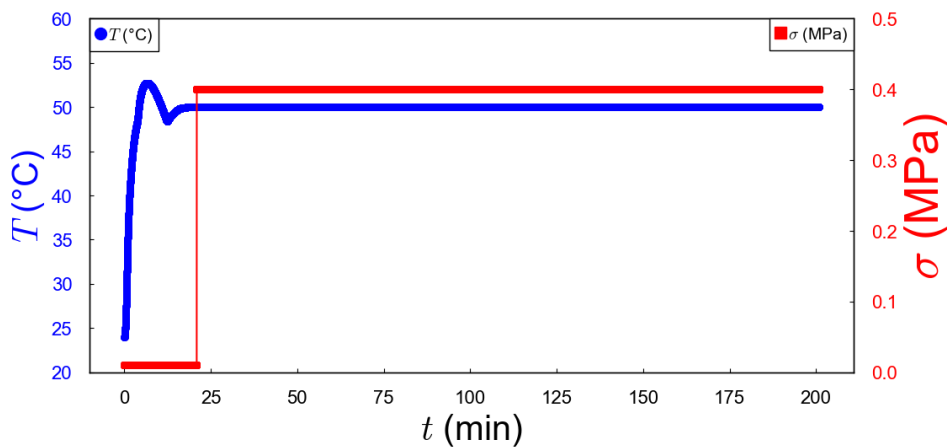


図 3.1 クリープ測定時の温度および応力の経時変化

3.2 線形領域におけるクリープ測定

3.2.1 線形領域の特定

微小応力下の線形領域ではクリープコンプライアンス $D(t, T)$ は時間と温度にのみ依存する関数となる。つまり温度を一定の条件下で応力を変化させた際に $D(t, T, \sigma)$ が重なっていれば線形領域に入っていることになる。このことからクリープ測定の温度範囲である 40°C から 80°C のにおいて線形領域になるように応力の範囲を求めた。まず最低温度 40°C のにおいて線形領域の応力範囲を特定する。その次に、特定した応力範囲下で最高温度 80°C のにおいてクリープ測定を行い、同様に線形領域かどうかを確認する。線形領域であれば測定した全温度範囲で線形領域であると判断できる。応力 0.4MPa 、 0.6MPa 、 0.8MPa として測定を行った。

図 3.2 に 40°C 、 0.4MPa 、 0.6MPa 、 0.8MPa でのクリープ測定の結果を示す。

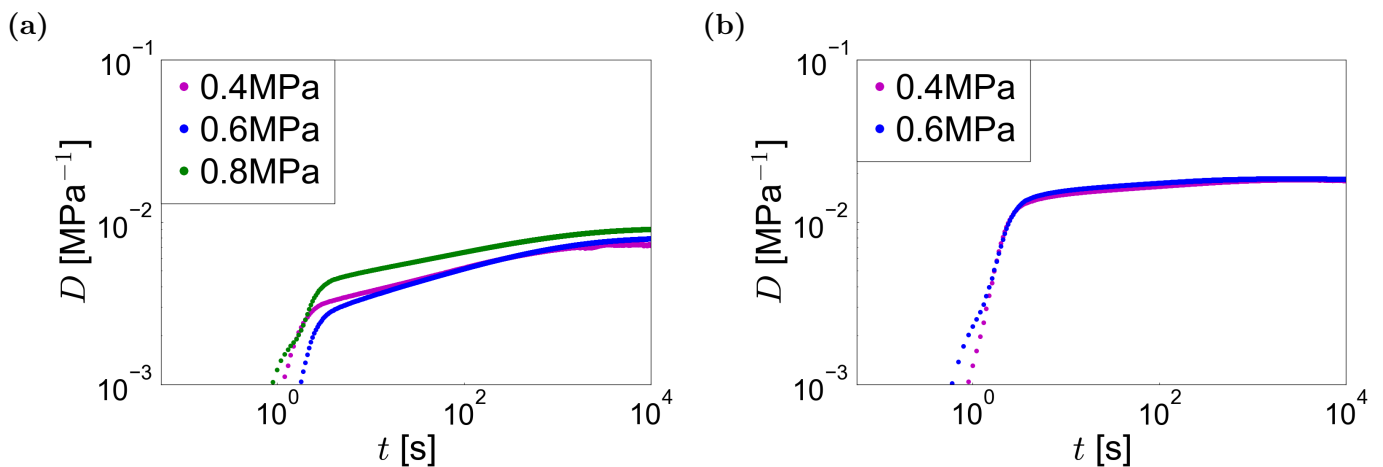


図 3.2 0.4MPa 、 0.6MPa 、 0.8MPa でのクリープ測定 (a) 40°C (b) 80°C

図 3.2 より、 40°C のにおいては 0.4MPa と 0.6MPa が線形領域と判断した。そのため 80°C では 0.8MPa の測定は実施していない。 80°C でも同様に線形領域であることが確認できたため、応力 0.6MPa 以下では線形挙動を示すことがわかった。

3.2.2 線形伸長クリープと時間温度換算

応力 0.6MPa で異なる温度においてクリープコンプライアンスで測定した $D(t, T)$ を求めた。図 3.3 に線形領域におけるクリープコンプライアンスの温度依存性を示す。

温度が大きくなるほど、 $D(t, T)$ が上昇していることがわかる。

図 3.3 カーブをシフトさせて一つのマスターカーブを作った。最低温度である 40°C を基準温度とし、他の温度のデータが重なるように時間のスケールを変化させた。マスターカーブ構成時のシフト量からシフト因子 a_T 、 b_T を求めた。

図 3.4 に時間温度換算のマスターカーブ、図 3.5 にマスターカーブのシフトファクターをそれぞれ示す。

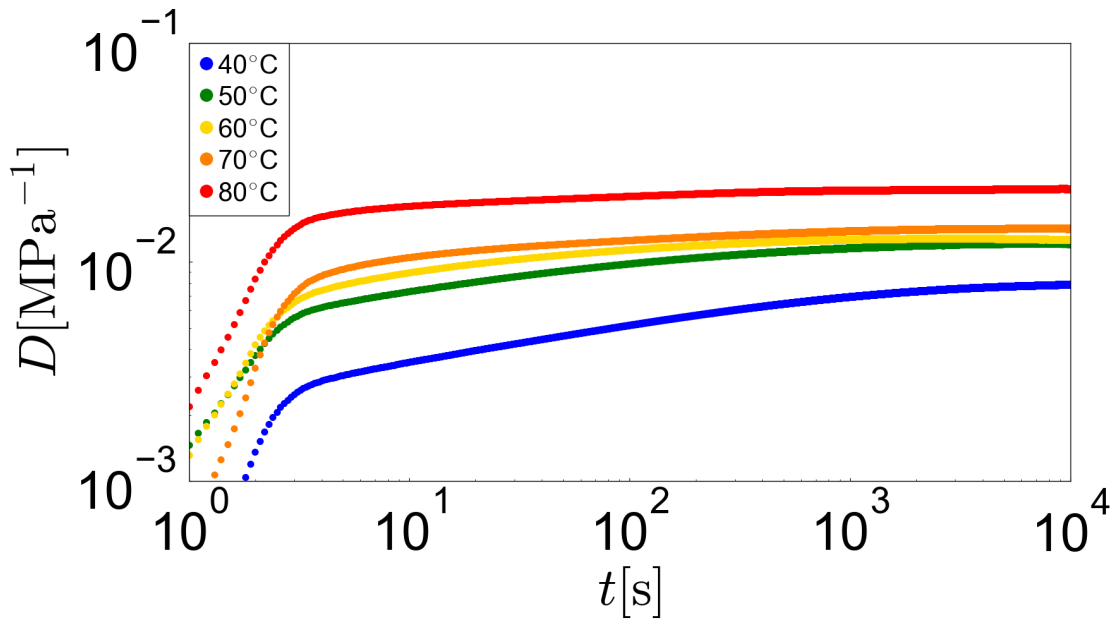


図 3.3 HDPE の線形領域におけるクリープコンプライアンスの温度依存性 $T=40^{\circ}\text{C}$ から 80°C 、 $\sigma=0.6\text{MPa}$

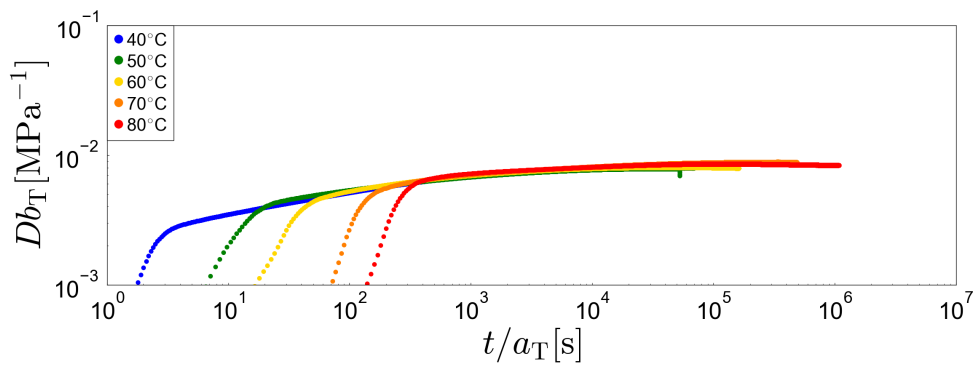


図 3.4 HDPE の線形領域のクリープコンプライアンス $D(t)$ のマスターカーブ, 基準温度 $T_{\text{ref}}=40^{\circ}\text{C}$

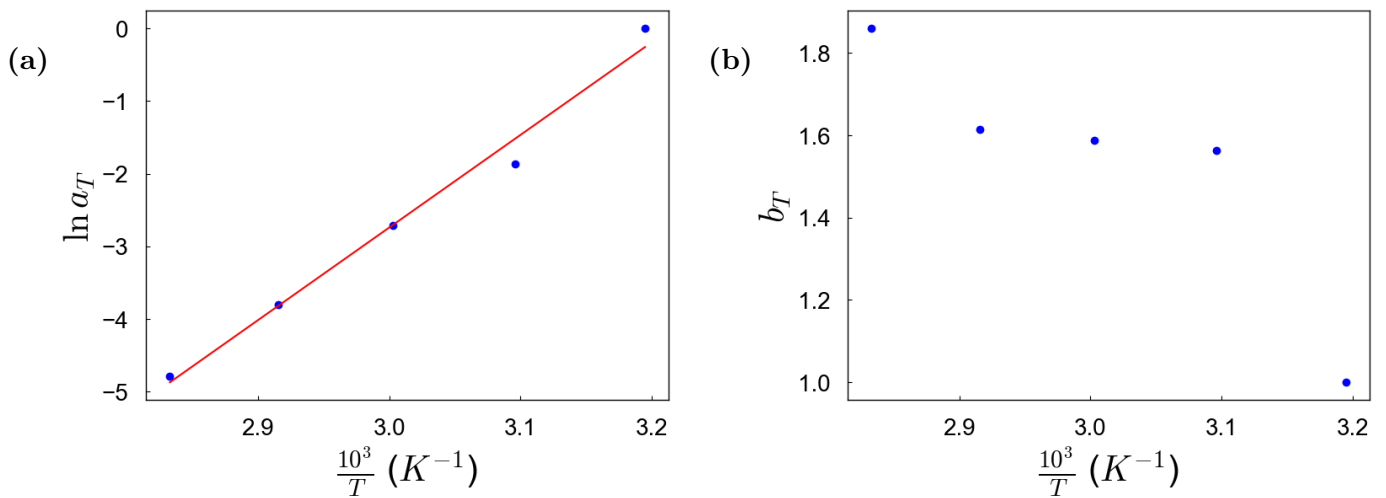


図 3.5 HDPE のシフトファクターの Arrhenius プロット (a) 横シフトファクター a_T (b): 縦シフトファクター b_T

図 3.4 に示したように良好に重ね合わせが実現できマスターカーブを作ることができた。図 3.5 より横シフト因子は Arrhenius 的な温度依存性を示す。Arrhenius の式にフィットして活性化エネルギーを求めたところ 84.3kJ/mol であった。シフトファクター b_T に関しては温度が大きくなるほど b_T も大きくなることわかる。

3.3 非線形領域における伸長クリープ測定

3.3.1 非線形伸長クリープ測定と時間応力換算

応力を 2MPa から 10MPa に対して 40°C、50°C、60°C、70°C、80°C 温度を伸長クリープ測定を行った。

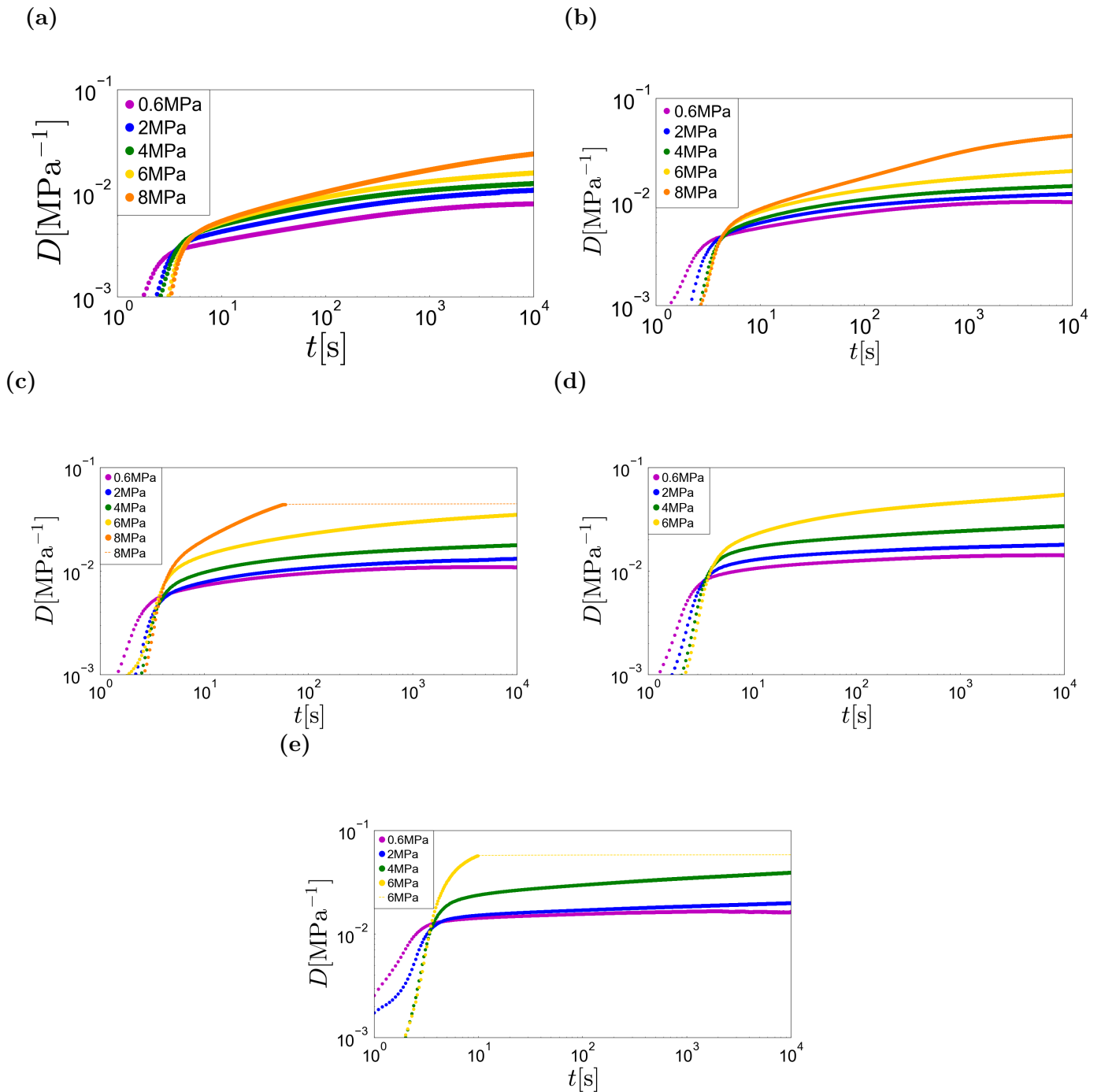


図 3.6 非線形領域におけるクリープコンプライアンスの応力依存性 (a)40°C、(b)50°C、(c)60°C、(d)70°C、(e)80°C、

図 3.6 より非線形領域におけるクリープコンプライアンスは応力に依存することがわかる。また、(a)

の10MPa、(c)の8MPa、(e)の6MPaのクリープコンプライアンスが $t > 10^3$ sではほぼ一定となっているが、これは装置の測定上限に達したためである。以降ではこのような領域のデータは解析に用いない。時間応力換算が成立するかどうかを調べるため、図3.6のデータを用いてマスターカーブの作成を試みた。

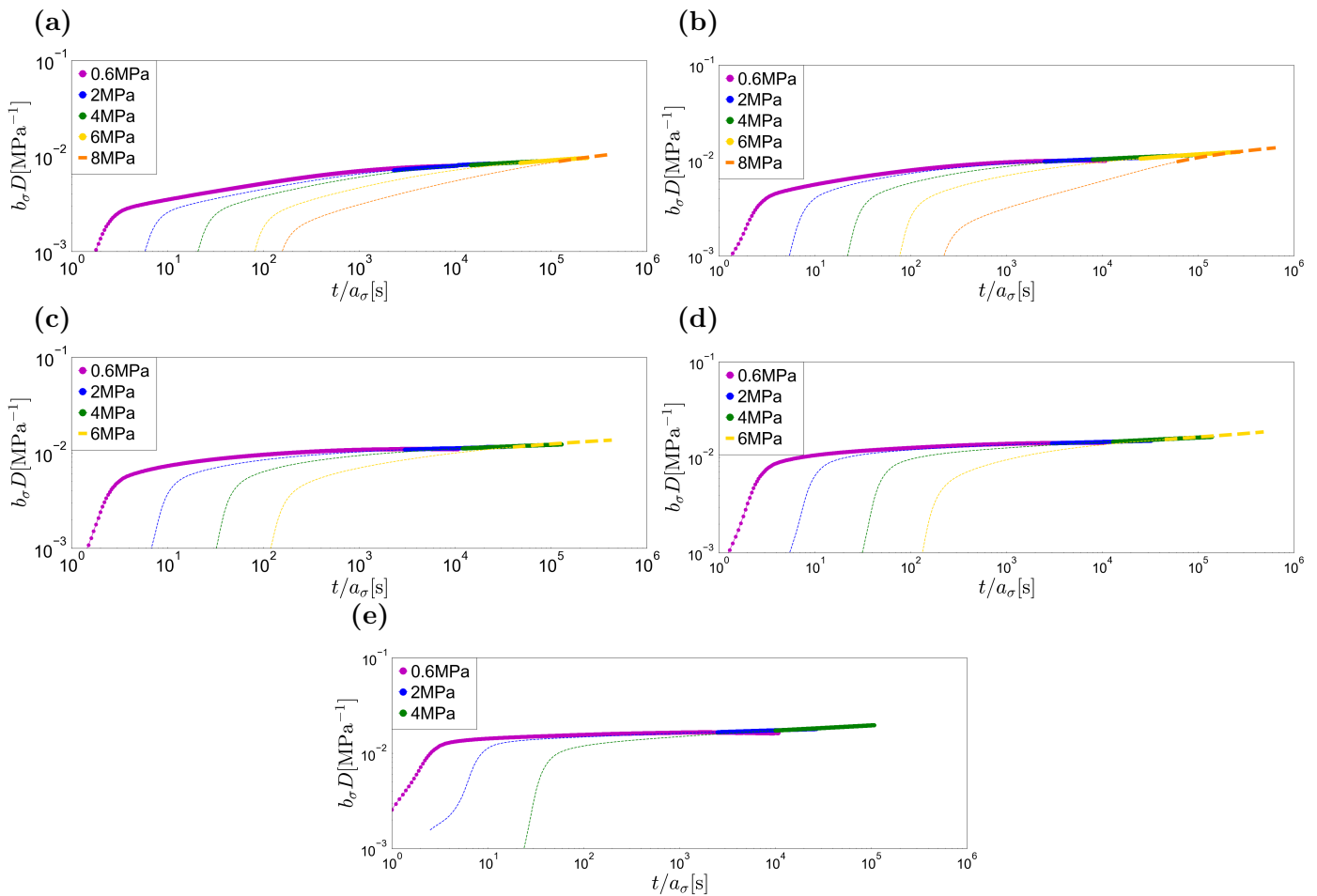


図 3.7 非線形領域におけるクリープコンプライアンスのカーブの重ね合わせ (a)40°C、(b)50°C、(c)60°C、(d)70°C、(e)80°C

図 3.7 より、40°C および 50°C において 0.6MPa から 6MPa、60°C および 80°C においては 0.6MPa から 4MPa のクリープコンプライアンスのカーブを長時間領域で重ね合わせることができた。しかし、短時間領域ではその限りではなかった。このことから温度が高くなると重ね合わせが有効となる応力範囲が狭くなるということが言える。

次に、それぞれの温度においてのシフト因子 a_σ および b_σ と応力を図 3.8、図 3.9 に示す。

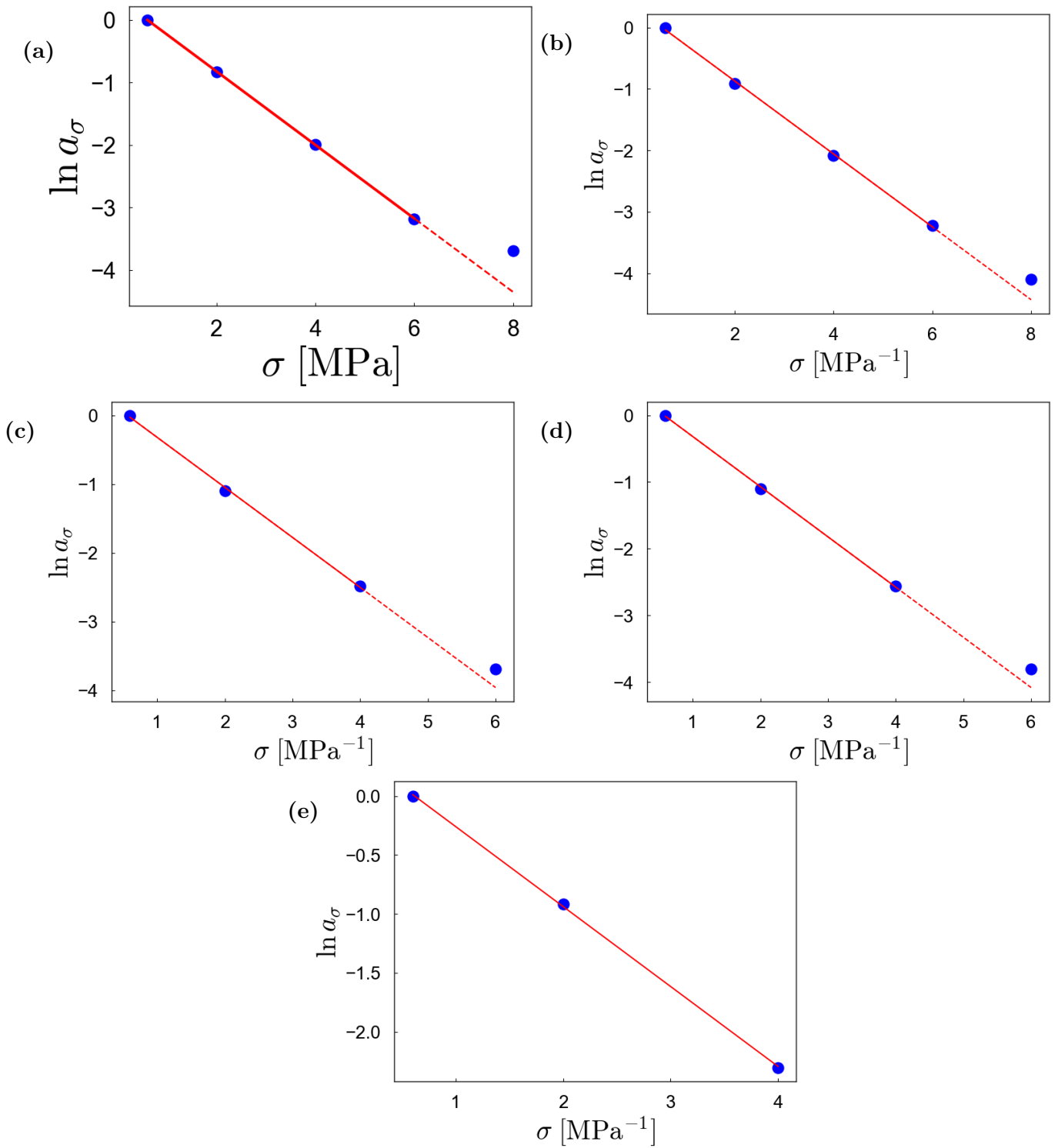


図 3.8 非線形領域におけるクリープコンプライアンスの横シフト因子 a_σ (a)40°C、(b)50°C、(c)60°C、(d)70°C、(e)80°C

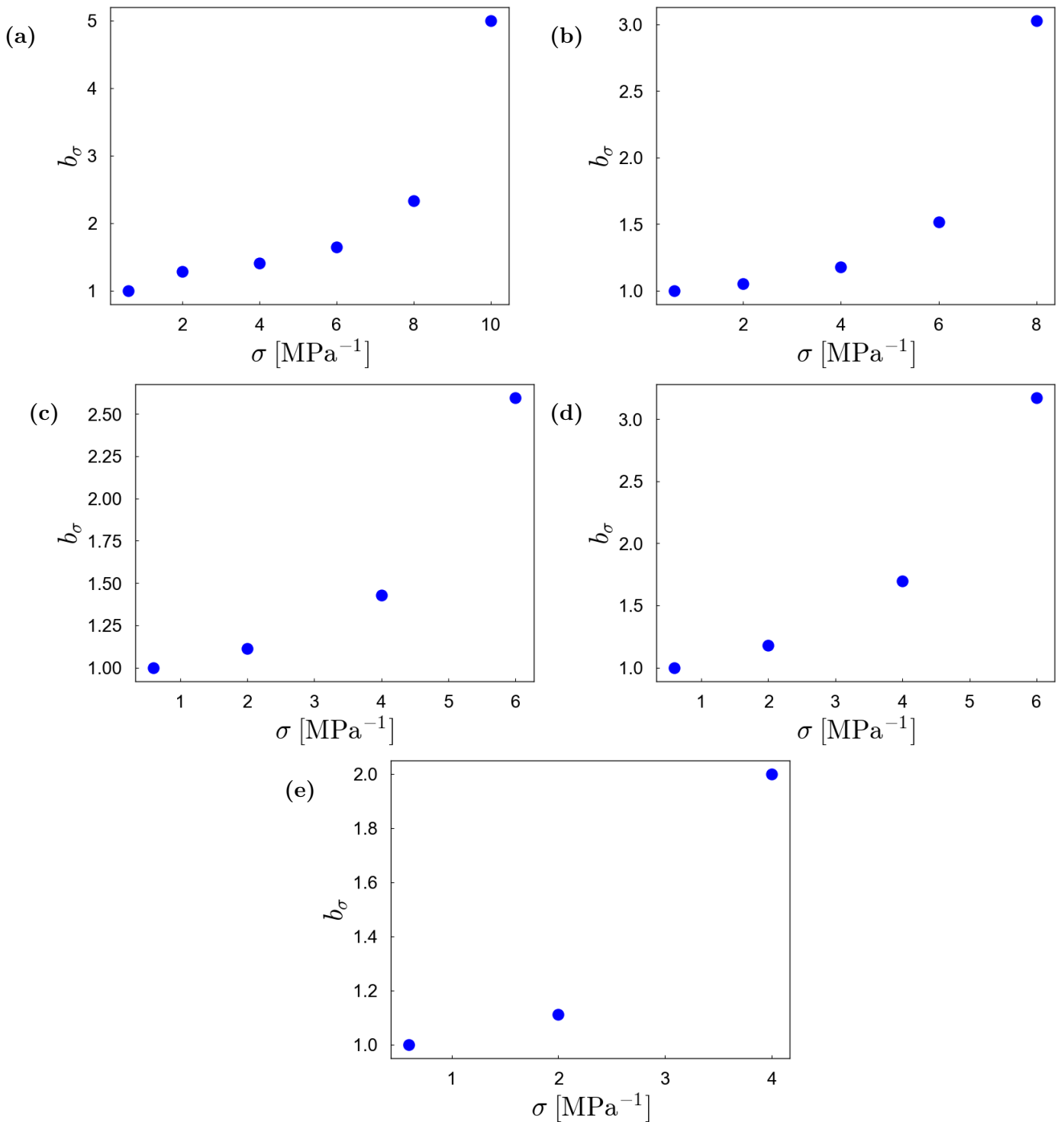


図 3.9 非線形領域におけるクリープコンプライアンスの縦シフト因子 b_σ (a)40°C、(b)50°C、(c)60°C、(d)70°C、(e)80°C

得られたデータを最小二乗法で直線近似したところ、横シフト因子 a_σ は 40°C および 50°C において 0.6MPa から 6MPa、60°C から 80°C においては 0.6MPa から 4MPa で直線を出すことができたが、40°C および 50°C においての 8MPa の a_σ および 60°C から 80°C においての 6MPa の a_σ は直線から逸脱していることがわかる。これらのことから横シフト因子 a_σ は 40°C か 70°C において 0.6MPa から 6MPa、80°C においては 0.6MPa から 6MPa においては式 (1.12) で示すような Eyring 型を示すことがわかる。式 (1.12) から得られた直線の傾きは $V/2RT$ とかける。このことからそれぞれの温度での直線

の傾きおよび活性化体積を求めた。図 3.10 に活性化体積の温度依存性を示す。

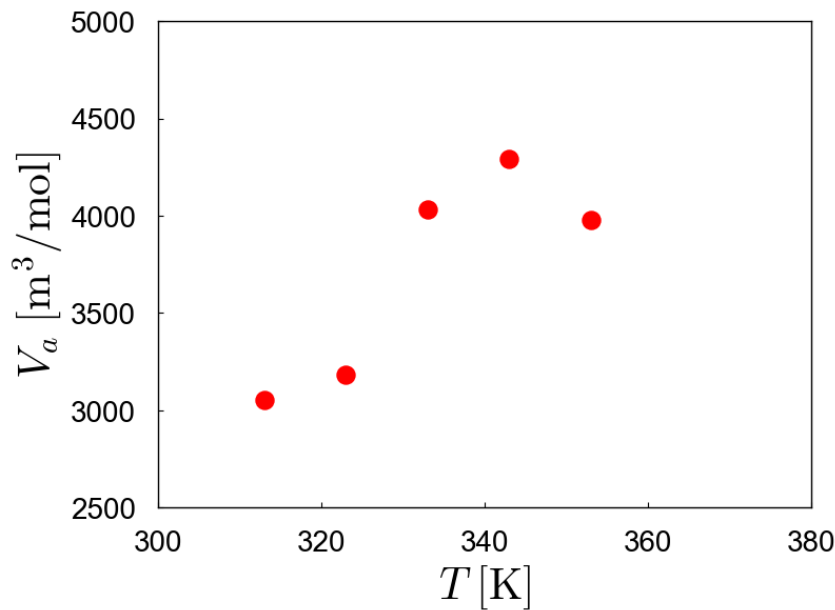


図 3.10 活性化体積の温度依存性

温度が大きくなるにつれて活性化体積が大きくなる傾向ではあるが、単調増加ではないことがわかる。また、図 3.9 からは縦シフト因子 b_σ がそれぞれの温度で、応力に対して指数関数的に大きくなっていることがわかる。

3.4 考察

非線形領域における伸長クリープ測定によるそれぞれの温度のクリープコンプライアンスの重ね合わせおよび横シフト因子 a_σ の Eyring プロットから、40°C および 50°C において 0.6MPa から 6MPa、60°C から 80°C においては 0.6MPa から 4MPa の応力範囲で重ね合わせが可能であった。また、 a_σ も Eyring 型でフィットすることができた。しかし、40°C および 50°C における 8MPa および 60°C から 80°C における 6MPa でクリープコンプライアンスの重ね合わせができなかった。

図 3.8 から 40°C および 50°C における 8MPa の a_σ および 60°C から 80°C における 6MPa の横シフト因子 a_σ は Eyring 型の挙動から予想されるものよりも大きくなっていった。 a_σ が大きいということは変形の加速が単純な時間スケールの変化ではないことを意味しており、Eyring の予測よりも伸びの加速が大きいことがわかる。式 (1.12) から a_σ が大きいことは活性化体積が予想よりも大きいことを意味している。これはエネルギー状態は Eyring 型で予想される状態よりも大きいことを示す。この時のエネルギー状態を図 3.11 に示す。

8MPa での応力から求められたエネルギー状態は Eyring 型で予想される状態よりも E だけ大きくなり、エネルギーバリアもその分だけ小さくになると考える。このときの流動頻度 ν_f 、 ν_b はそれぞれ ν'_f 、 ν'_b に変換し、

$$\nu'_f = B \exp\left(\frac{-(\Delta G_0 - \frac{1}{2}\sigma V - E)}{RT}\right) = \nu_0 \exp\left(\frac{\sigma V + 2E}{2RT}\right) \quad (3.1)$$

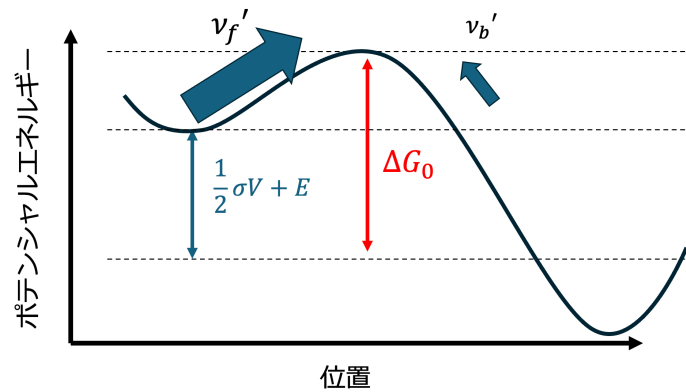


図 3.11 8MPa のエネルギー状態

$$\nu_b' = B \exp\left(\frac{-(\Delta G_0 + \frac{1}{2}\sigma V + E)}{RT}\right) = \nu_0 \exp\left(-\frac{\sigma V + 2E}{2RT}\right) \quad (3.2)$$

となり流動速度も変化する。流動速度 $\dot{\epsilon}'$ は

$$\dot{\epsilon}' \propto (\nu_f' - \nu_b') = \nu_0 \exp\left(\frac{\sigma V + 2E}{2RT}\right) - \nu_0 \exp\left(-\frac{\sigma V + 2E}{2RT}\right) \quad (3.3)$$

$$\dot{\epsilon}' = K \sinh\left(\frac{\sigma V + 2E}{2RT}\right) \quad (3.4)$$

と表される。また 8MPa と応力が大きいので、流動速度 $\dot{\epsilon}'$ は

$$\dot{\epsilon} \simeq \frac{K}{2} \exp\left(\frac{\sigma V + 2E}{2RT}\right) = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3.5)$$

と表すことができる。この時のエネルギー E は応力に依存するものと考えられ 0.6MPa から 6MPa においては無視することができたが、40°C および 50°C における 8MPa および 60°C から 80°C における 6MPa になると無視できなくなり Eyring 型の直線から逸脱すると考えられる。式 (3.5) から Eyring 型の直線から予想される流動速度よりも大きくなり、変形が加速する。このことから伸びが加速しているということがわかり、40°C および 50°C における 8MPa および 60°C から 80°C における 6MPa では換算が成立しないものと考えられる。

Lai と Bakker は室温下において 2MPa から 16MPa の応力範囲で HDPE のクリープ測定を 1×10^3 s 行い、基準応力を 2MPa としてそれぞれの応力下のクリープコンプライアンス D のカーブを重ね合わせが有効であることを報告した。本研究では常温よりも高温である 40°C および 80°C において 2MPa から 10MPa の応力範囲で HDPE のクリープ測定を 1×10^4 s 行ったが、40°C および 50°C において 0.6MPa から 6MPa、60°C および 80°C においては 0.6MPa から 4MPa のクリープコンプライアンス D のカーブを長時間領域でのみ重ね合わせることができた。

第4章

結言

本研究では、高密度ポリエチレンの伸長クリープコンプライアンスに対して融点の以下の温度かつ降伏応力以下の応力内のさまざまな温度や応力での時間応力換算が成立するかを調べた。また換算が成立する場合、シフト因子が Eyring 型になるかどうかを調べた。試料として 95°C で急冷した。HDPE シートを自作して用いた。このシートのキャラクタライゼーションを行い、融点が 126°C、軟化点が 82°C、結晶緩和温度が 84°C、降伏応力が 22MPa であることがわかった。この結果から非線形伸長クリープ測定を行う温度範囲を 40°C から 80°C、応力範囲を 2MPa から 10MPa と定めた。また、40°C から 80°C で線形領域である応力範囲が 0.4MPa から 0.6MPa であることがわかった 0.6MPa におけるクリープコンプライアンスの温度依存性からマスターカーブを作成し、時間温度換算が成立することを示した。非線形領域においては、クリープコンプライアンスが応力に依存することを示し、それぞれの温度においてクリープコンプライアンスの重ね合わせを試みた。40°C および 50°C において 0.6MPa から 6MPa、60°C から 80°C においては 0.6MPa から 4MPa のクリープコンプライアンスのカーブを長時間領域で重ね合わせることができた。また、温度が高くなると重なる応力範囲が狭くなることがわかった。この時の横シフト因子 a_σ を Eyring プロットを行ったところ、クリープコンプライアンスの重ね合わせと同じく 40°C および 50°C において 0.6MPa から 6MPa、60°C から 80°C においては 0.6MPa から 4MPa で Eyring 型の応力依存性を示すことがわかった。このことからクリープコンプライアンスの重ね合わせが成立する応力範囲の長時間領域において時間温度換算が成立し、かつ Eyring 型の挙動を示すことがわかった。また、重ね合わせができなかった 40°C および 50°C において 8MPa、60°C から 80°C においては 6MPa において重ね合わせを仮定してエネルギー状態を議論した。その結果ある応力に達すると変形の加速が大きくなり換算が効かなくなることと、その特徴的な応力の値は温度に依存すると結論づけた。

第5章

謝辞

増渕雄一先生には、研究内容に関するご相談をはじめ、研究の進め方や研究に対する重要なポイントについて多くのご助言をいただきました。畝山多加志先生には、研究方針に関して何度もご相談させていただき、また装置の取り扱いについてもご指導いただき、おかげさまで、研究を円滑に進めることができました。石田崇人先生には、考察部分について議論を交わし、学会予稿の添削などもしていただき、研究に対する深い理解を得ることができました。小井手祐介先生には、研究内容のみならず、発表時のプレゼンテーションの作り方や話し方についても多くのアドバイスをいただき、発表の質を高める上で非常に貴重でした。

また、大石達真先輩、綾口修八先輩、重倉健人先輩、庄田琢也先輩、富田京武先輩、油野瑞貴先輩、永井聖人先輩、晴椋和也先輩、福田悠司先輩には、ゼミや研究発表において多くのアドバイスをいただきました。さらに、お酒を共にしたり、ジムに通ったりと、研究以外の面でも大変お世話になりました。同期の城田卓哉君、徳野弥葵君、森口晴人君には、共に切磋琢磨しながら研究生活を送り、日々成長することができました。

最後に、研究活動を支えてくれた家族や友人たちに深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Ichiro Tsuchimoto and Yuya Kajikawa. Recycling of Plastic Waste: A Systematic Review Using Bibliometric Analysis. Vol. 14, No. 24, p. 16340.
- [2] Sonali Abeysinghe, Chamila Gunasekara, Chaminda Bandara, Kate Nguyen, Ranjith Disanayake, and Priyan Mendis. Engineering Performance of Concrete Incorporated with Recycled High-Density Polyethylene (HDPE)—A Systematic Review. Vol. 13, No. 11, p. 1885.
- [3] 松浦一雄, 三上尚孝, ポリエチレン技術読本 触媒・製造プロセスの進歩と材料革新, 工業調査会, 2001.
- [4] V. Balasubramanian, K. Natarajan, B. Hemambika, N. Ramesh, C.S. Sumathi, R. Kottaimuthu, and V. Rajesh Kannan. High - density polyethylene (HDPE) - degrading potential bacteria from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India. Vol. 51, No. 2, pp. 205–211.
- [5] Mohammad Amjadi and Ali Fatemi. Creep behavior and modeling of high-density polyethylene (HDPE). Vol. 94, p. 107031.
- [6] J. G. J Beijer and J. L Spoormaker. Modelling of creep behaviour in injection-moulded HDPE. Vol. 41, No. 14, pp. 5443–5449.
- [7] W.n.findley, j.s.lai, k.onaran, creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials with an introduction to linear viscoelasticity, dover, 1989.
- [8] Wenbo Luo, Chuhong Wang, Xiaoling Hu, and Tingqing Yang. Long-Term Creep Assessment of Viscoelastic Polymer by Time-Temperature-Stress Superposition. Vol. 25, No. 6, pp. 571–578.
- [9] Sundaram Gunasekaran and M. Mehmet Ak. Dynamic oscillatory shear testing of foods — selected applications. Vol. 11, No. 3, pp. 115–127.
- [10] 村上謙吉, やさしいレオロジー 基礎から最先端まで, 産業図書, 1986.
- [11] F. Mainardi and G. Spada. Creep, relaxation and viscosity properties for basic fractional models in rheology. Vol. 193, No. 1, pp. 133–160.
- [12] S. W. Park and Y. R. Kim. Interconversion between Relaxation Modulus and Creep Compliance for Viscoelastic Solids. Vol. 11, No. 1, pp. 76–82.
- [13] R. Elleuch and W. Taktak. Viscoelastic behavior of HDPE polymer using tensile and compressive loading. Vol. 15, No. 1, pp. 111–116.
- [14] K. Sawada, M. Tabuchi, and K. Kimura. Analysis of long-term creep curves by constitutive equations. Vol. 510–511, pp. 190–194.
- [15] 松下裕秀, 佐藤尚弘, 金谷利治, 伊藤耕三, 渡辺宏, 田中敬二, 下村武史, 井上正志, 高分子の構造と物性, 講談社, 2013.
- [16] Malcolm L. Williams, Robert F. Landel, and John D. Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. Vol. 77,

- No. 14, pp. 3701–3707.
- [17] J. R. S. Andre and Jjcc Pinto. Time-temperature and time-stress correspondence in nonlinear creep. Experimental behaviour of amorphous polymers and quantitative modelling approaches. p. 079.
- [18] Said Jazouli, Wenbo Luo, Fabrice Bremand, and Toan Vu-Khanh. Application of time–stress equivalence to nonlinear creep of polycarbonate. Vol. 24, No. 4, pp. 463–467.
- [19] Witold Brostow. Time-stress correspondence in viscoelastic materials: An equation for the stress and temperature shift factor. Vol. 3, No. 6, pp. 347–351.
- [20] Yu.S Urzhumtsev and R. D. Maksimov. Time-stress superposition in viscoelasticity. Vol. 4, No. 2, pp. 379–381.
- [21] Jm Crissman and Gb Mckenna. Relating Creep and Creep-Rupture in Pmma Using a Reduced Variable Approach. Vol. 25, No. 8, pp. 1667–1677.
- [22] J. Lai and A. Bakker. Analysis of the non-linear creep of high-density polyethylene. *Polymer*, Vol. 36, No. 1, pp. 93–99, 1995.
- [23] Koh-hei Nitta and Hirohito Maeda. Creep behavior of high density polyethylene under a constant true stress. Vol. 29, No. 1, pp. 60–65.
- [24] Mohamed Hadid, Belhi Guerira, Mebarak Bahri, and Abdelkrim Zouani. Assessment of the stepped isostress method in the prediction of long term creep of thermoplastics. Vol. 34, pp. 113–119.
- [25] Andrzej Pawlak, Andrzej Galeski, and Artur Rozanski. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers. Vol. 39, No. 5, pp. 921–958.
- [26] K.j.laidler, reaction kinetics, pergamon press, 1963.
- [27] Koh-hei Nitta. On a thermodynamic foundation of Eyring rate theory for plastic deformation of polymer solids. Vol. 103, No. 1, p. 2186190.
- [28] H.J.; Eyring H. Halsey, G.; White Jr. Vol. 15, p. 295.
- [29] Ioannis P. Giannopoulos and Chris J. Burgoyne. Prediction of the long-term behaviour of high modulus fibres using the stepped isostress method (SSM). Vol. 46, No. 24, pp. 7660–7671.
- [30] Dawei Li, Liwei Zhou, Xuan Wang, Lijuan He, and Xiong Yang. Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strength and Conductance Property. Vol. 12, No. 11, p. 1746.
- [31] S. Kanagaraj, Fátima R. Varanda, Tatiana V.Zhil’ tsova, Mónica S. A. Oliveira, José A. O. Simões. Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites. Vol. 67, No. 15, pp. 3071–3077.
- [32] Florian J. Stadler. Dynamic-mechanical behavior of polyethylenes and ethene/ α -olefin-copolymers: Part II. α - and β -relaxation. Vol. 28, No. 3, pp. 954–963.