

1303 延伸高分子材料の異方弾性構成式

Anisotropic Elastic Constitutive Equation of Drawn Polymers

○佐野村 幸夫 (玉川大)

早川 邦夫 (静岡大学)

水野 衛 (秋田県大)

Yukio Sanomura, Tamagawa University

Kunio Hayakawa, Shizuoka University

Mamoru Mizuno, Akita Prefectural University

Key Words: Anisotropic Elastic Constants, Rational Continuum Mechanics, Drawn Polymers

1. はじめに

前報¹⁾では、Rivlin-Ericksen の表現定理により、最も一般的な4階の異方弾性定数テンソルを2階対称なテンソル変数(内部状態変数)で記述し、高分子材料は直交異方性以上の複雑な異方性を持たないものとして、直交異方性材料における異方弾性定数を導いた。内部状態変数として、Henckey ひずみあるいは複屈折を用いれば、従来実験的に求められている異方弾性定数を適切に記述できることがわかった。

本研究では、ひずみエネルギー関数を弾性ひずみテンソルと内部状態変数テンソルの基本不変量で具体化し、延伸高分子材料における弾性構成式を導出する。さらに、非晶性高分子材料に対して、Henckey ひずみを仮定した内部状態変数の発展式を修正する。まず主延伸比空間に左 Cauchy-Green テンソルの第1不変量(エントロピー弾性)で表現した負荷曲面を定義する。この負荷曲面の発展を規定し、この曲面で負荷・除荷を判定する。内部状態変数は、負荷のときにだけ進展するものとする。最後に、この理論の妥当性と限界を明らかにするために、松本²⁾の実験結果と本理論による計算結果を比較検討する。

2. 基礎的理論

2.1 弾性構成式

ひずみエネルギー関数 W を弾性ひずみテンソル $\boldsymbol{\varepsilon}^e$ と内部状態変数テンソル $\boldsymbol{\omega}$ の関数とすれば

$$W = W(\boldsymbol{\varepsilon}^e, \boldsymbol{\omega}) \quad (1)$$

と書ける。Wang の表現定理⁸⁾⁻¹⁰⁾によれば、 $\boldsymbol{\varepsilon}^e$ と $\boldsymbol{\omega}$ の基本不変量は次のように表現できる。

$$\begin{aligned} \text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}^e, \text{tr}\boldsymbol{\omega} = 0, \text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}^e{}^2, \text{tr}\boldsymbol{\omega}^2, \text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}^e{}^3, \text{tr}\boldsymbol{\omega}^3, \\ \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}), \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e{}^2 \boldsymbol{\omega}), \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}^2), \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e{}^2 \boldsymbol{\omega}^2) \end{aligned} \quad (2)$$

W は、 $\boldsymbol{\varepsilon}^e$ の2次の同次関数であるから

$$\begin{aligned} W = \frac{1}{2}\lambda(\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}^e)^2 + \mu \text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}^e{}^2 + A_1 \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}) \text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}^e + A_2 \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e{}^2 \boldsymbol{\omega}) + \frac{1}{2}A_3 [\text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega})]^2 \\ + A_4 \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e{}^2 \boldsymbol{\omega}^2) + A_5 \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}^2) \text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}^e + A_6 \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}) \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}^2) + \frac{1}{2}A_7 [\text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}^2)]^2 \end{aligned} \quad (3)$$

と置けば

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial W}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^e} = \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon}^e \quad (4)$$

となる。したがって、延伸高分子材料の弾性構成式は、次のように書ける。

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} = \lambda(\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}^e) \mathbf{I} + \mu \boldsymbol{\varepsilon}^e + A_1 \{ \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}) \boldsymbol{\omega} + \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}) \mathbf{I} \} + 2A_2 \boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega} \\ + A_3 \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}) \boldsymbol{\omega} + 2A_4 \boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}^2 + A_5 \{ \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}^2) \boldsymbol{\omega} + \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}^2) \mathbf{I} \} \\ + A_6 \{ \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}^2) \boldsymbol{\omega} + \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}) \boldsymbol{\omega}^2 \} + A_7 \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^e \boldsymbol{\omega}^2) \boldsymbol{\omega}^2 \end{aligned} \quad (5)$$

ここで λ と μ は、Lamé の定数である。未延伸材料(等方性材料)では、 $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{0}$ となり、通常の Hooke の法則⁴⁾となる。

また、 $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, A_7$ は、延伸に伴って分子鎖が伸びて異方性を生じたときの材料定数である。したがって、式(5)は、9つの独立な材料定数を有する。すなわち、直交異方性

材料の弾性構成式を表現することがわかる。

2.2 内部状態変数の発展式

2.2.1 Hencky ひずみに基づく発展式(Simple model)

内部状態変数として、延伸比を用いた次のような Hencky ひずみ(真ひずみ)を用いる。

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{bmatrix} \ln \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ln \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \ln \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (10)$$

ここに、 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ は、主延伸比を表す。また延伸時では、次のような非圧縮性を仮定する。

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \quad (11)$$

このとき、内部状態変数の発展式は、次のように記述できる。

$$\dot{\boldsymbol{\omega}} = \frac{\dot{\lambda}_1}{\lambda_1} \boldsymbol{\omega}_1 + \frac{\dot{\lambda}_2}{\lambda_2} \boldsymbol{\omega}_2 + \frac{\dot{\lambda}_3}{\lambda_3} \boldsymbol{\omega}_3 \quad (12)$$

この発展式では、3.5節で後述するようになどのような変形履歴を受けても最終的な主延伸比だけで、式(10)の内部状態変数の値は決まってくる。

2.2.2 負荷局面に基づく発展式(Elaborate model)

非晶性高分子材料では、延伸フィルムの機械的特性は、2段逐次二軸延伸フィルムと比べて同時二軸延伸フィルムの方が優れている⁷⁾。また、二軸延伸フィルムの機械的性質は、一軸延伸フィルムのそれよりもよい。このような変形履歴依存性を表現するために、内部状態変数の発展式を以下のように修正する。

まず、主延伸比空間に次のような負荷曲面を定義する。

$$f = \frac{1}{3}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) - \rho^2 = 0 \quad (13a)$$

ここで、 ρ は超球面で表現した負荷曲面の半径を表す。なお、主延伸比の自乗の和は

$$\text{tr} \mathbf{B} = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (13b)$$

と表現できる。これは、左 Cauchy-Green テンソル $\mathbf{B} = \mathbf{F}\mathbf{F}^T$ の第1不変量である。また、ゴム弾性モデルに使用される固定架橋点モデルによれば、変形後の架橋点位置の変化、すなわちすべての分子鎖の末端間距離の変化が主延伸比によって決定される。このときのエントロピーの変化 ΔS は

$$\Delta S = -Vc_p \frac{k}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (13c)$$

と与えられる³⁾。ここで V, c_p, k は、それぞれ体積、分子鎖密度ならびに Boltzmann 定数を表す。したがって、変形中に体積と分子鎖密度が変化しなければ、式(13a)の負荷曲面の半径はエントロピー減少と比例することがわかる。これは、非晶性高分子材料がエントロピー弾性を示すことに対応する。

この負荷曲面の発展は次式によって規定される。また、負荷・除荷の判定も次式に基づいて行う。

$$\dot{\rho} = \begin{cases} B_{EQ} & f = 0 \text{ and } n_i \lambda_i \geq 0 \text{ loading} \\ 0 & f < 0 \text{ or } n_i \lambda_i < 0 \text{ unloading} \end{cases} \quad (14)$$

$$B_{EQ} = \left[\frac{1}{3} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \right]^{1/2} \frac{\partial f / \partial \lambda_i}{\left[(\partial f / \partial \lambda_m) (\partial f / \partial \lambda_m) \right]^{1/2}}$$

このとき、内部状態変数の発展式は次のように記述する。

$$\dot{\omega}_1 = \frac{\sqrt{3}\rho}{\lambda_{max}} \frac{\dot{\lambda}_1}{\lambda_1}, \quad \dot{\omega}_2 = \frac{\sqrt{3}\rho}{\lambda_{max}} \frac{\dot{\lambda}_2}{\lambda_2}, \quad \dot{\omega}_3 = \frac{\sqrt{3}\rho}{\lambda_{max}} \frac{\dot{\lambda}_3}{\lambda_3} \quad (15)$$

ここで λ_{max} は、主延伸比の最大値を表す。

3. 計算結果と実験結果の比較

前節の理論の妥当性と限界を明らかにするために、松本ら⁷⁾の非晶性のポリ塩化ビニル(PVC)フィルムの延伸に伴う縦弾性係数の変化を予測する。なお、この実験での延伸温度と延伸速度は、それぞれ95℃ならびに400%/minである。また、延伸方式は、自由幅一軸、一定幅一軸、逐次二軸、同時二軸がある。以下では、まず自由幅一軸で材料定数を定めて、他の延伸方式の縦弾性係数を予測する。

3.1 材料定数の同定

Fig.1は、自由幅一軸延伸フィルムの延伸比と縦弾性係数の関係を示す。図中の丸印、一点鎖線ならびに実線は、それぞれ実験結果、Simple modelによる計算結果ならびにElaborate modelによる計算結果を表す。また、 $E_1(\circ)$ と $E_2(\bullet)$ は、それぞれ延伸方向の縦弾性係数ならびに延伸方向と垂直方向の縦弾性係数である。低延伸時の特異現象¹¹⁾を避けて、計算結果は次のような材料定数を使用した。

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 0.764 \text{ GPa}, \mu = 0.505 \text{ GPa} \\ A_1 &= A_2 = A_4 = 0.200 \text{ GPa} \\ A_3 &= A_5 = A_6 = A_7 = 0.0 \text{ GPa} \end{aligned} \right\} \text{(Simple model)} \quad (16a)$$

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 0.764 \text{ GPa}, \mu = 0.505 \text{ GPa} \\ A_1 &= A_2 = 0.200 \text{ GPa}, A_4 = 0.130 \text{ GPa} \\ A_3 &= A_5 = A_6 = A_7 = 0.0 \text{ GPa} \end{aligned} \right\} \text{(Elaborate model)} \quad (16b)$$

Fig.1に見られるように、いずれのモデルを用いても延伸比3以上の縦弾性係数を精度良く記述することができる。また、複屈折の変化⁷⁾から延伸比の増加に伴って、分子鎖が延伸方向に増大し、幅と厚さ方向に減少する。このため縦弾性係数は、延伸方向に増大し、延伸方向と垂直方向では減少する。このような傾向を提案したモデルは、記述することができる。なお、これらのモデルでは、縦弾性係数だけでなく、ポアソン比や横弾性係数を予測することができる。Fig.2は、その結果を示す。一軸延伸では、横等方性となるために、 $E_2 = E_3$, $\nu_{12} = \nu_{13}$, $G_{12} = G_{23}$ となる。図からこれらの値も延伸に伴って大きく変化することがわかる。

3.2 同時二軸延伸

Fig.3は、同時二軸延伸フィルムにおける延伸比と縦弾性係数の関係を示す。図中の各記号は、Fig.1と同一である。図に見られるように、いずれのモデルでも延伸比の増加に伴って縦弾性係数が増加し、面内等方性 $E_1 = E_2$ を予測する。実験結果は、ほぼ同様な傾向である。しかし、Simple modelによる予測値は、実験結果と比べて小さいのに対して、Elaborate modelでは、精度良く予測する。これは、Elaborate modelでの内部状態変数の発展式が、適切に表現されているためと考えられる。

4. 結論

本研究では、ひずみエネルギー関数を弾性ひずみテンソルと内部状態変数テンソルの基本不変量で具体化し、延伸高分子材料における弾性構成式を導出した。次に、Henckyひずみを仮定した内部状態変数の発展式を新たに導入した負荷

面(エントロピー弾性)で修正した。最後に、この理論の妥当性と限界を明らかにするために、松本ら⁷⁾の実験結果と本理論による計算結果を比較した。この結果、一軸延伸や逐次二軸延伸と比べて同時二軸延伸によるフィルムの縦弾性係数が、最も大きくなることを適切に予測することができた。なお、結晶性高分子材料の物性は、エントロピー弾性を示す非晶相とエネルギー弾性を示す結晶相が混在した高次構造を形成するため、内部状態変数の発展式をさらに修正する必要がある。

参考文献

- 1) 佐野村幸夫・早川邦夫・水野衛・春日幸生・川森重弘, 日本材料強度学会誌, **39-3**, (2005), 印刷中.
- 2) 松本喜代一・宇都宮成夫・今村力造, 繊維学会誌, **26-7**, (1970), 303.
- 3) C.-C. Wang, *Arch. Rational Mech. Anal.*, **33**, (1969), 249.
- 4) S. Murakami and A. Sawczuk, *Nuclear Engineering and Design*, **65-1**, (1981), 33.
- 5) A.J.M. Spencer 編, *Continuum Theory of the Mechanics of Fiber-Reinforced Composites*, (1984), Springer-Verlag.
- 6) R.D. Andrews and Y. Kazama, *J. Appl. Phys.*, **39**, (1968), 4891.

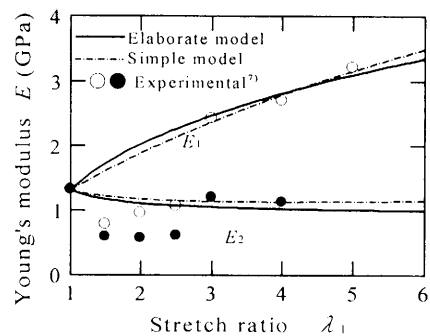


Fig.1 Identification of elastic constants for uniaxially stretched PVC under the conditions of free width.

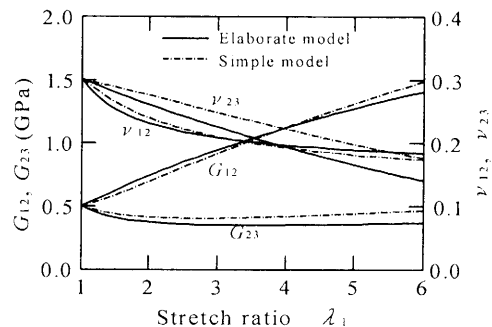


Fig.2 Prediction of another elastic constants for uniaxially stretched PVC under the conditions of free width.

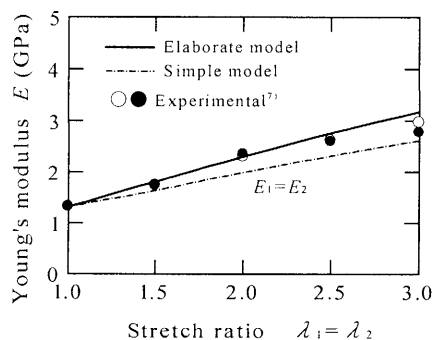


Fig.3 Comparison of prediction with experiment of elastic constants for simultaneously biaxially stretched PVC