報 文

一般報文

(昭和52年8月23日受理)

ポリスチレンの機械的性質と破壊機構について

工業技術院繊維高分子材料研究所 中野 詔彦・長谷川 澄子

STUDY ON THE RELATION BETWEEN SOME MECHANICAL PROPERTIES AND MECHANISM OF THE FRACTURE OF POLYSTYRENE

By Nobuhiko Nakano and Sumiko Hasegawa

(Research Institute for Polymers and Textiles,
Sawatari 4-1, Kanagawa-ku, Yokohama)

The relation between some mechanical properties and mechanism of the fracture of polystyrene has been studied by the morphological observation of the fracture surface when molecular weight, temperature and strain rate have been changed.

The morphology of fracture surface varies with the molecular weight, temperature and strain rate. The area of mirror region becomes larger as the temperature becomes higher and has a maximum value at certain temperature, covering all the fracture surface. The temperature, at which this maximum is observed, is shifted to higher one with the molecular weight of polystyrene and is depressed with lowering the strain rate. The maximum becomes distinct with the molecular weight.

The depression of the tensile strength with the temperature becomes more pronounced with the molecular weight and the strain rate. These tensile strength behaviors are well explained on the basis of the morphological observation on the fracture surface.

The elongation of polystyrene is found to be more closely related with the morphological observation. With the occurrence of crazes, the elongation goes down until it reaches a minimum value, where all the fracture surface becomes the mirror region, i.e., covered with crazes. The effects of temperature, the molecular weight and the strain rate on the elongational behavior are also discussed in terms of the morphological observations.

Summarizing these results, it is found that the tensile strength and the elongation of polystyrene are reasonably correlated with detailed morphological observations on the fracture.

(Received August 23, 1977)

1. 結 言

既報^{1~8)}において、著者らはポリスチレンの破壊の伝播機構、破壊におよぼす分子量、温度およびひずみ速度の影響などについて、主としてモルホロジーの面から究明した結果を報告してきた。本研究は、それらの結果にもとずき、ポリスチレンの破壊機構の相違により生ずる

機械的性質の変化を究明するものである。ポリスチレンの破壊に関する形態学的研究は多数なされているが^{4~6)}、破壊機構と機械的性質の変化に関する系統的な研究は見あたらない。ここでは、特に分子量、温度、ひずみ速度を種々に変化させたときの延伸破壊強度および伸度と破面のモルホロジーの関係を系統的に究明した結果を報告する。

2. 実 験

通常の方法⁷⁾に従い、スチレンモノマーをラジカル重合した。その際、開始剤濃度等の重合条件を変化させて、種々の分子量のポリスチレンを合成した。粘度測定から平均分子量を計算した。表1に示す。粘度測定には、溶媒としてトルエンを用い、30℃で行い、 $[\eta] = 9.2 \times 10^{-5} \times M^{0.72}$ より $\overline{M}_v$ を求めた⁸⁾。 $M_w = \overline{M}_v$ と仮定した。これらのポリマーを熱プレス機で1mmの厚さのシート状に成形し、それから50mm×10mmの短冊型にきり出して試料とした。強伸度測定はテンシロンⅢ型で行った。破面の形態観察には、走査型電子顕微鏡(JSMUⅢ)を用いた。

Table 1. Intrinsic viscosity $[\eta]$ and weight-average molecular weight M_w of polystyrene.

Sample	A	B	C	D
$[\eta]$	0.407	0.518	0.638	0.775
$M_w (\times 10^4)$	11.6	16.2	21.7	28.4

3. 結果および考察

3.1 破面のモルホロジーの変化

すでに既報^{1~8)}でも述べたように、ポリスチレンの破面の形態を、流動性の観点から分類すると、へき開状の破面を呈する脆性領域、繊維状の破面を呈する延性領域、それらの中間で、粒状の破面を呈するミラー領域の三種に大別される。ミラー領域は、クレーズの伝播による破壊によって生ずる領域で、脆性領域は、クラックの不安定伝播による破壊によって生ずる領域である。延性領域は、分子鎖あるいはそれらの集団が伸びたりすべったりして破壊した領域である。ただし高分子材料の分子鎖は、一般にある一群の単位(セグメント)として動く。既報¹⁾において著者らはポリスチレンの破壊の形態観察について報告したが、そのときの分子鎖の局所的配向により発生するクレーズの走査型電子顕微鏡写真でも明らかなように、ポリスチレンの分子鎖は一本一本ばらばらに流動しないで、集団として流動しているので、配向してもある一群の束が配向しているように観察される。従って低温域においては異なる脆性破壊機構が考えられる。すなわち同じ弾性限界ひずみ内の破断でも、本研究における脆性破壊はセグメント間の凍結による脆性破壊である。極低温にすれば、セグメント内の分子一本一本の間の凍結が生じ、このときの破壊が

真の脆性破壊となる。従ってもっと温度を低下していけばさらに強度が上昇することになる。本研究の場合には、低温域での真の脆性破壊については検討していない。また板厚と変形温度ひずみ速度などによって同じ脆性破壊でも異なる機構が考えられる。すなわち平面ひずみ状態と平面応力状態による破壊の相違である。板厚が薄いと平面応力状態になり、温度が高くなってもなりやすい。本研究における板厚では、脆性破壊は全て平面ひずみ状態であった。上記三つの破壊機構によって生ずる領域の面積は、流動性の相違により異なる。流動性が大きくなると延性領域が増大し、脆性領域が減少する。一般的には、一つの破面に二つの領域が混在することが多い。流動度が極端に小さい場合(低温あるいは高速度の破壊の場合)には、全面が脆性領域となる。流動度が増大してくると、ミラー領域と脆性領域が混在してくる。流動度に比例してミラー領域の面積が増大し、ある点で全面がミラー領域となる。さらに流動度が増大すると、ミラー領域と延性領域が混在し、最終的には全面が延性領域となってしまう。分子量が小さくなると流動性が増大する。また温度が高くなったり、ひずみ速度が小さくなっても流動性が増大する。ただし、分子量が小さい試料では、ミラー領域も脆性領域も全般に起伏が少なくなる。従って流動度が同じでも破面の様相は分子量により相当異なる。延性領域においては、流動度が増大すると、試料は相当に延伸され、分子鎖あるいはそれらの集団の配向により、繊維構造の繊維の長さは短くなる。以下に分子量、温度、ひずみ速度を変化させたときの走査型電子顕微鏡による破面の写真の代表例を示す。図1は流動性がもっとも小さい試料Dを20℃で100%/minのひずみ速度で延伸したときの破面で、ほとんど全面が脆性領域を示している。図2は、試料Dを40℃、10%/minのひずみ速度で延伸したときの破面の走査型電子顕微鏡写真である。写真の

Fig. 1 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample D at 20°C, 100%/min.

Fig. 2 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample D at 40°C, 10%/min.

Fig. 4 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample C at 40°C, 10%/min.

Fig. 3 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample B at 20°C, 100%/min.

Fig. 5 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample B at 40°C, 10%/min.

Fig. 7 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample A at 40°C, 10%/min.

Fig. 9 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample A at 60°C, 100%/min.

Fig. 6 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample C at 50°C, 10%/min.

Fig. 8 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample D at 70°C, 1%/min.

左側に20%程度のミラー領域が存在するのがわかる。図3は、試料Bを20℃で100%/minの延伸速度で延伸したときの破面の電顕写真で、ミラー領域の面積が30%程度になっているのがわかる。図4は、試料Cを40℃で10%/minのひずみ速度で延伸破壊したときの破面の写真で、ミラー領域の面積が50%程度になっている。図5は、試料Bを40℃で10%/minの速度で延伸したときの破面で、ミラー領域の面積は70%程度になっている。図6は試料Cを50℃で10%/minのひずみ速度で延伸したときの破面の写真であり、ミラー領域の面積が図5の場合と同じく70%程度である。図7は、試料Aを40℃で、10%/minのひずみ速度で延伸したときの破面の写真でミラー領域の面積が80%程度になっている。図8は、試料Dを70℃で、1%/minのひずみ速度で延伸した破面の写真で、全面がミラー領域となっている。図9は、試料Aを60℃で、100%/minのひずみ速度で延伸したときの破面の写真で、やはり全破面がミラー領域となっている。ミラー領域の平滑な部分を拡大すると、図10に示すよ

Fig. 10 Scanning electron micrograph of mirror region of fracture surface of sample A at 60°C, 100%/min.

うに粒状構造を呈している。図11は、試料Aを80℃で1%/minのひずみ速度で延伸したときの破面の写真で、80%が延性領域で、20%がミラー領域となっている。この延性破壊の破面は複雑で、伸びた繊維構造のために、ミラー領域がかくれてしまって、観察しにくいので、観察の角度を変化させて拡大すると図12に示すようにミラー領域が観察できる。図13は、試料Dを90℃で、10%/minのひずみ速度で延伸したときの破面の写真で、90%程度が延性領域となっている。図14は、ミラー領域と延性領域の境界面の拡大写真である。図15は試料Cを90℃で、10%/minのひずみ速度で延伸したときの破面の写真で、全面が延性の繊維状領域となっている。それを拡大したのが、図16で繊維構造の繊維の長さが

Fig. 12 Scanning electron micrograph of mirror region and ductile region of fracture surface of sample A at 80°C, 1%/min.

Fig. 13 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample D at 90°C, 10%/min.

Fig. 11 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample A at 80°C, 1%/min.

Fig. 14 Scanning electron micrograph of mirror region and ductile region of fracture surface of sample D at 90°C, 10%/min.

Fig. 15 Scanning electron micrograph of fracture surface of sample C at 90°C, 10%/min.

Fig. 16 Scanning electron micrograph of fibrous structures of ductile region of fracture surface of sample C at 90°C, 10%/min.

短くなっているのがわかる。以上、破面の変化の代表例を示したが、次に破面の変化を定量的に、系統的に考察する。

3.2 破面の変化の定量的考察

分子量、温度、ひずみ速度を変化させると、破壊機構が変化して破面のモルホロジーも変化することは前にも述べたが、それらの変化を定量的に検討する。図 17 は分子量、ひずみ速度を変化させた試料の温度とミラー領域の面積の比率の関係を示したものである。破面のモルホロジーは、低温側ではミラー領域と脆性領域が混在している。したがって、ミラー領域の面積が 10% のときは、脆性領域が 90% であることを示す。一方、高温側においては、ミラー領域と延性領域が混在している。したがって、ミラー領域の面積が 10% のときは、延性領域の面積が 90% であることを示している。すなわち、図において、左上隅が脆性領域を示し、中間の曲線内がミラー領域であることを示し、右上隅が延性領域であることを示す。分子量が大きい試料程、ミラー領域の面積の曲線が右側へずれ、ひずみ速度が大きい程右側へずれる。また分子量が大きい程、ひずみ速度の影響が大きくなり、分子量が小さくなるにしたがってひずみ速度の影響はなくなる。D 試料の場合、100%/min と 1%/min のひずみ速度では、温度にして 10°C 程度の変化があるが、A 試料では、100%/min と 1%/min とではほとんど同じである。低分子量になるほど、クレーズが発生しやすくなるので、ミラー領域の面積が大きくなる。D 試料では 100% ミラー領域になるのは、ほとんど一点であるが、分子量の小さい A 試料では 50°C~70°C の間で、100% ミラー領域となる。そして極大を示す温度は、分子量が小さくなる程低温側へずれる。なお、分子量が 10 万以下に

Fig. 17 Relation between the temperature and the area of mirror region of fracture surface for polystyrenes.

なると、既報²⁾でも述べたように常温でも全面がミラー領域になってしまう。これら破面の形態変化すなわち破壊機構の変化が機械的性質に大きな影響を与えらると思われる。

3.3 機械的性質の変化

次に、分子量、温度およびひずみ速度を変化させたときの機械的性質の変化を検討し、破面のモルホロジーの変化との関連を明らかにする。図18は、各分子量の試料の温度と引張強度の関係を示したものである。分子量の高いD試料では、温度の増大とともに引張強度が急激に低下している。これは、図17で示した急激なミラー領域の増加と傾向が一致している。また100%/minのひずみ速度と1%/minのひずみ速度でも大きな相違がみられるが、この相違も、図17の大きな相違の傾向と一致する。そして、分子量が低下すると、ひずみ速度の相違による引張強度の相違も小さくなっていく。B試料、A試料になると、ほとんどひずみ速度の相違による変化はみられない。また引張強度の低下も緩やかになってくる。これらの結果はすべて、ミラー領域の面積の変化の傾向と一致する。すなわち引張強度は、あきらかに破壊の機構と密接な関係をもっている。次に温度と伸び率の変化について検討する。図19～22に各試料のひずみ速度を変化させたときの温度と伸び率の関係を示した。各試料ともある温度で、伸び率が極小になる。この極小点は、

図17に示す全破面がミラー領域になる点と一致する。D試料のように、極小点のはっきりしている場合には、全破面がミラー領域となる点もはっきりしている。A試料のように分子量が小さい試料では、全破面がミラー領

Fig. 19 Relation between the temperature and the elongation for sample D.

Fig. 18 Relation between the temperature and the tensile strength for polystyrenes.

Fig. 20 Relation between the temperature and the elongation for sample C.

Fig. 21 Relation between the temperature and the elongation for sample B.

Fig. 23 Relation between the temperature and the elongation for each sample at 100%/min.

Fig. 22 Relation between the temperature and the elongation for sample A.

Fig. 24 Relation between the temperature and the elongation for each sample at 1%/min.

域になる温度にある幅があるが、伸び率の極小温度にも幅がみられる。また、ひずみ速度が小さくなると、低温側に極小点が移動するが、分子量が小さい試料では、ひずみ速度にほとんど影響されなくなる。これらの点も、図 17 のミラー領域の面積の変化の傾向と一致している。図 23 および 24 は、100%/min および 1%/min のひずみ速度のときの各試料の温度と伸び率の関係を示したものである。ともに分子量が大きい程、高温側に極小点があり、分子量が小さくなると低温側に極小点が移動し、極小の底の部分がひろくなっていくのがわかる。以上の事実はすべて、ミラー領域の面積の変化の傾向と一致する。そして、ミラー領域の面積の増大に従い、伸び率が低下することがわかる。すなわち、クレーズの伝播による破壊機構により伸び率が低下する。破壊強度よりも、伸び率の方がより密接に破壊機構に関係していることが明らかになった。

3.4 破壊機構の変化と機械的性質の変化の関係

以上の結果にもとずき、破壊機構の変化と機械的性質の変化の関係を図式的に検討する。とくに関連の深い、伸び率について検討する。図 25 は、試料 D、C および A について温度と伸び率の関係を図式的に示したものである。実線で示した曲線は、クレーズが発生しないで破壊したと仮定したときの曲線で、破線で示したものは、実際の場合で、クレーズが発生して破壊したときの曲線

Fig. 25 Model curves of relationship between temperature and elongation for sample D, C, A. Solid lines indicate the model curves in the case of no crazing. Broken lines indicate the real curves in the case of occurring the craze.

である。高圧下などのクレーズが発生しない条件で破壊すると、図に示されるようにポリスチレンでも、伸び率は温度の上昇とともに増大するはずである。しかし、常圧におけるポリスチレンでは、セグメントの局所的な伸びあるいはすべりにより、クレーズが発生しやすい。クレーズが発生すると、そこから破壊が伝播し全体の伸びが低下する。クレーズが発生しやすい材料では、温度の上昇とともにクレーズが増大し（ミラー領域の面積が増大し）、伸び率が減少する。そして全面がクレーズによる破壊を示す温度、すなわち全破面がミラー領域となる温度では、伸び率は極小を示す。そして延性破壊が生ずる温度になると伸び率は再び温度とともに上昇する。そして図に示すように、分子量が大きい試料では、セグメントのからみ合いが強いため、極小点は高温にあり、分子量が小さい試料では、極小点は低温側に移り、クレーズ発生に対する抵抗力が小さいので、その温度幅はひろくなる。しかし分子量の小さい試料では、もともと破壊に対する抵抗力が小さいので、クレーズ発生による機械的性質の低下は分子量の大きい試料ほどではない。

4. 結 論

ポリスチレンの分子量、温度およびひずみ速度を変化させたときの延伸破壊強度と伸び率と破面のモルホロジーの関係を系統的に検討し、ポリスチレンの破壊機構の相違により生ずる機械的性質の変化を追求した結果、次の事が明らかになった。

破面のモルホロジーは、分子量、温度およびひずみ速度の大小によりそれぞれ異なる。ミラー領域の面積は温度の上昇とともに増大し、ある温度で極大となり、全面がミラー領域となり、温度の上昇とともに減少する。その極大温度は、分子量が大きい程高温側にあり、ひずみ速度の低下とともに低温側に移る。分子量が小さくなると極大温度は低温側に移るが、ひずみ速度の影響は小さくなる。分子量が大きい程極大点はシャープにあらわれる。破壊強度は温度の上昇により低下するが、分子量が大きい程その傾向は急激になり、ひずみ速度の影響が大きくなる。この結果はモルホロジーの結果と一致する。伸び率の変化は、さらにモルホロジーの変化と密接な関係にある。伸び率はクレーズの発生とともに低下し、全面がミラー領域となる温度では極小となる。伸び率の変化は、ミラー領域の面積の変化と全く同等である。これらの事から、機械的性質の変化は、破壊機構の変化と密接な関係にあることが明らかになった。

付記：本研究にあたり、指導を得た当所福多健二材料工学研究室長に深謝します。なお、本研究は、第7回繊維連合研究発表会（昭和50年10月、大阪）で発表した。

文 献

- 1) 中野, 岸野; 織学誌, **29**, T-96 (1973)
  - 2) 中野; 織学誌, **31**, T-143 (1975)
  - 3) 中野, 長谷川; 織学誌, **32**, T-254 (1976)
  - 4) B. J. Bird, G. Rooney and J. Mann; *Polymer*, **12**, 742 (1971)
  - 5) B. L. Earl, R. J. Loneragan, J. Markham and M. Crook; *J. App. Polymer. Sci.*, **18**, 245 (1974)
  - 6) J. Murray and D. Hull; *J. Poly. Sci. A-2*, **8**, 583 (1970)
  - 7) 藤井, 須本; スチロール樹脂, 日刊工業新聞社 (1961)
  - 8) T. Alfrey, A. Bartovics and H. Mark; *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2319 (1943)
日本化学会編「実験化学講座」第8巻(上)第5章, 丸善 (1965)
-