一般報文

(昭和61年12月1日受理)

ポリスチレンの破壊に及ぼす分子量の影響 の破壊力学的考察

繊維高分子材料研究所 長谷川澄子・中野 詔彦
東京工業大学工学部 住田 雅夫

STUDY OF THE INFLUENCE OF MOLECULAR WEIGHT ON THE FRACTURE OF POLYSTYRENE WITH THE FRACTURE MECHANICS

By Sumiko Hasegawa^{*1}, Nobuhiko Nakano^{*1} and Masao Sumita^{*2}

^{*1} (Research Institute for Polymers and Textiles,
Yatabe-higashi, Tsukuba, Ibaraki, Japan)

^{*2} (Tokyo Institute of Technology, Ookayama,
Meguro, Tokyo, Japan)

The effect of molecular weight on the fracture of polystyrene has been analyzed by the method of linear elastic fracture mechanics.

The fracture energy per unit area or the critical energy release rate G_c increases with increasing molecular weight, showing S mark curve with the change of molecular weight as well as the fracture strength σ and the critical stress intensity factor or the fracture toughness K_{Ic} . Namely, G_c is proportional to the square of the molecular weight in the range of low molecular weight and gets nearer to a constant value in the range of high molecular weight.

(Received December 1, 1986)

1. 緒 言

ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートおよびポリカーボネートなどのガラス状高分子材料の破壊現象の解析には、線形弾性破壊力学 (LEFM) の手法が有用であり、多くの研究が行なわれている^{1~19)}。特に P. Prentice¹⁾ は、ポリメチルメタクリレートの破壊に及ぼす分子量の影響について LEFM の手法を用いて詳細に検討し、単位断面積当りの破壊エネルギーが分子量の二乗に比例する等の興味ある結果を報告しているが、これは彼が以前の報告²⁰⁾で提案した分子鎖のからみ合いによる三次元網目の中の分子鎖のチューブモデルに基づいて計算した結果を実験的に証拠づけたものである。また著者らは既報²¹⁾においてポリスチレンの引張強度に及ぼす分子量の影響について分子論的手法を用いて検討し、引張強度が分子量に対して S 字曲線を描いて変化する等の結果を得てい

る。本報では、既報²¹⁾と同じポリスチレン試料を用いて破壊に及ぼす分子量の影響について P. Prentice¹⁾ と同様の手法に基づいて検討した結果について述べる。

2. 実 験

2.1 試 料

通常の方法により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。平均分子量は粘度測定から計算した。粘度測定法、分子量計算法および得られた試料の粘度および分子量については既報²¹⁾と同様である。なお、P. Prentice¹⁾ は、ポリメチルメタクリレート試料にコバルト 60 を照射し、照射時間を変えることにより種々の分子量を得ており、分布する分子量の中でより高分子量のものが低分子量のものよりも破壊靱性に大きな影響を与えるという示唆²⁰⁾により、Z 平均分子量

$\bar{M}_z$ を分子量の尺度として用いている。本研究では、前報²¹⁾の引張強度に及ぼす分子量の影響についての検討結果との関連から、粘度平均分子量 $\bar{M}_v$ を分子量の尺度として用いた。数平均分子量 $\bar{M}_n$ は、低分子量の効果と高分子量の効果が最も平均的にあらわれる分子量尺度であり、 $\bar{M}_v$ は $\bar{M}_n$ よりも高分子量領域の影響が大きく反映されるが、重量平均分子量 $\bar{M}_w$ および $\bar{M}_z$ よりは、高分子量領域の影響の反映は小さい分子量尺度である。本実験で用いたポリスチレンの粘度平均分子量 $\bar{M}_v$ は、 32.5×10^4 、 28.5×10^4 、 24.9×10^4 、 21.7×10^4 、 16.2×10^4 、 11.6×10^4 、 10.0×10^4 、 9.07×10^4 および 6.95×10^4 の9種類である。それらを熱プレス機で厚さ3mm、幅10mm、長さ100mmの短ざく型に成形し試料とした。

2.2 曲げ試験

上記試料の長さ方向の中央に、高さ方向に対して厚さ0.15mmの砥石を用いたカッターで、亀裂長1mm、1.5mm、2mm、3mm、4mmおよび5mmのノッチを入れて曲げ試験片とした。インストロン試験機を用いた三点曲げ試験を行った。支点間距離は40mm、試料高さは10mm、試料幅は3mmであり、クロスヘッド速度は1mm/minであった。

曲げ強度 σ および曲げ弾性係数(ヤング率) E は、JIS K-6911により次の(1)および(2)式を用いた。

$$\sigma = \frac{3SP}{2bh^2} \quad (1)$$

$$E = \frac{S^3F}{4bh^3d} \quad (2)$$

ここで、 P は破断荷重(kg)、 S は支点間距離(mm)、 b は試料の幅(mm)、 h は試料の高さ(mm)、 d は弾性限界内のある点のたわみ量(mm)、 F は d における荷重(kg)を示す。

3. 結果および考察

3.1 曲げ強度および曲げ弾性係数

図1にノッチを入れてないポリスチレン試料の曲げ強度および曲げ弾性係数の分子量に対する変化を示した。いずれも分子量に対してS字曲線を描いて変化している。図2は、LEFMの手法に必要なノッチを入れた試料の亀裂深さ c に対する曲げ強度 σ の変化を、分子量の異なる9種類のポリスチレンについて示したものである。

3.2 破壊力学

線形弾性破壊力学(LEFM)によれば、臨界応力拡大係数あるいは破壊靱性 K_c と破壊強度 σ および亀裂長さ c の間には次のような関係がある。

Fig. 1 Flexure strength and Young's modulus of polystyrene vs. molecular weight.

Fig. 2 Flexure strength σ of polystyrene vs. flaw length c .

$$K_c^2 = \sigma^2 y^2 c \quad (3)$$

ここで、 y は形状係数といわれるもので、支点と高さの比(S/h)が本実験のように4の場合には、(4)式であらわすことができる²²⁾。

$$y = 1.93 - 3.07 \left(\frac{c}{R} \right) + 14.53 \left(\frac{c}{h} \right)^2 - 25.11 \left(\frac{c}{h} \right)^3 + 25.8 \left(\frac{c}{h} \right)^4 \quad (4)$$

図3は、 h が10mmのときの亀裂長さ c と形状係数 y の関係を示すものである。

図2の σ と c の関係および図3の y と c の関係から、(3)式を用いて K_c の値が計算できる。すなわち $1/c$ に対する $\sigma^2 y^2$ をプロットし、その直線の傾きから K_c^2 を求めることができる。図4に分子量 $\bar{M}_v$ が $32.5 \times 10^4 \sim 6.95 \times 10^4$ の9種類の試料についての $1/c$ と $\sigma^2 y^2$ の関係から求めた K_c^2 の値を示した。これらの結果から、分子量に対する K_c の変化を示したのが図5である。 K_c は分子量に対してS字曲線を描いて変化する。

Fig. 3 Geometry function y at 10 mm depth vs. flaw length c .

Fig. 4 Plot of $\sigma^2 y^2$ against $1/c$ for the determination of K_c for polystyrene as a function of molecular weight viz. $\bar{M}_v = 6.95 \times 10^4 \sim 32.5 \times 10^4$.

また線形弾性においては、 K_c は単位断面積当りの破壊エネルギー G_c を用いて(5)式で示すことができる¹⁴⁾。

$$K_c^2 = E G_c \quad (5)$$

ここで、 E はヤング率である。

図1の E の値および図5の K_c の値と(5)式から、各分子量における G_c の値が計算できる。図6は分子量に対する G_c の値の変化を示したものである。分子量の増

Fig. 5 Critical stress intensity factor or fracture toughness K_c vs. molecular weight $\bar{M}_v$.

Fig. 6 Critical energy release or fracture energy per unit area G_c vs. molecular weight.

加に対して G_c はS字曲線を描いて増大する。すなわち G_c は分子量が小さい範囲では、近似的に分子量の二乗に比例して増大し、分子量が大きくなると G_c の値は一定値に漸近する傾向を示す。

次に G_c の分子量に対する変化について、P.Prentice¹⁾の分子鎖のからみ合いに基づく三次元網目モデルにより考察する。このモデルは、ポリメチルメタクリレートやポリスチレンなどかさだかの側鎖を有する非晶性高分子材料についてのもので、からみ合いの近傍において分子鎖のわん曲の半径は、からみ合いノットが形成される半径よりも大きいことが仮定され、しかも少なくとも一時的には分子鎖が拘束されていると考え、三次元網目中の分子鎖は隣接する鎖によって横方向の動きを妨害され、軸方向の運動は抑制されながら一つのチューブを形成していると仮定するものである。その場合、破壊は分子鎖の引き抜きに基づくクレーズ発生によるものと仮定でき、単位断面積当りの破壊エネルギー G_c は、単位断面積当りの分子鎖引き抜きのためのエネルギー Q_c に比

例すると考えることができる。 α を比例定数として(6)式で示すことができる。

$$G_c = \alpha Q_c \quad (6)$$

半径 r の一本の分子鎖を f の力で引き抜くとき、分子鎖にはせん断応力が働き、そのせん断力は引き抜き距離を l とすると $2\pi r l$ に比例する。したがって f は l に比例する。 β を比例定数として f は(7)式で示すことができる。

$$f = \beta l \quad (7)$$

また一本の分子鎖を f の力で引き抜くときのエネルギー Q_0 は、引き抜きが終るまでの仕事量で(8)式で示すことができる。

$$Q_0 = \int_{l=0}^{l=L} f dl \quad (8)$$

ここで L は分子鎖長である。分子鎖の引き抜き速度が一定と仮定し、(7)式を(8)式に代入して計算すると、 Q_0 は(9)式であらわすことができる。

$$Q_0 = \frac{1}{2} \beta L^2 \quad (9)$$

単位断面積当りの分子鎖引き抜きエネルギー Q_c は、単位断面積当りの分子鎖数を r とすれば、(10)式で示すことができる。

$$Q_c = r Q_0 \quad (10)$$

(6)、(9)および(10)式より単位断面積当りの破壊エネルギー G_c は(11)式で示すことができる。

$$G_c = \frac{1}{2} \alpha \beta r L^2 \quad (11)$$

すなわち G_c は分子鎖長 L の二乗に比例する。また分子鎖長 L は分子量 M に直接的に比例するので、比例定数を k とすれば、 G_c と M の関係は(12)式で示すことができる。

$$G_c = k M^2 \quad (12)$$

すなわち、 G_c は低分子量領域では、図6に示すように M^2 に比例して増大する。また本実験の分子量の範囲では、低分子量領域のデータが少なく、からみ合い形成に対する最小の臨界分子量 M_e の存在が明確にはならなかったが Prentice¹⁾ のポリメチルメタクリレートにおける結果は、低分子量領域のデータが多く M_e の存在が予想されるものとなっている。 M_e 以下では、実質的なからみ合いがなくクレーズを形成することもなく、非凝集的な機構で破壊するものと思われる。従ってクレーズの厚さの変化と分子量の関係から M_e を求めることができる^{2,3)}。クレーズの厚さが0になる分子量は、ポリカーボネート²⁾ 及びポリメチルメタクリレート³⁾ では約 2×10^4 となっており、本実験のポリスチレンの場合も $M_e \approx 2 \times 10^4$ と仮定すると、 G_c と M の関係は近似的に $G_c \approx 7 \times 10^{-12} (M$

$-2 \times 10^4)^2$ で示すことができる。今後は、ポリスチレンの低分子量領域における G_c と M の詳細な関係を示す多数のデータの集積及び強度0あるいはクレーズ厚さ0になる分子量 M_e の追求が重要課題と考えられる。次に、分子量が大きくなると、からみ合い結合点の増大などにより分子鎖の引き抜きが困難になり、分子鎖が充分に引き抜かれないうちに破壊が生じ G_c が増大しなくなると考えられる¹⁾。 G_c が一定となる臨界分子量を M_c とすると、ここでは $M_c \approx 20 \times 10^4$ である。低分子量領域では G_c は M^2 に比例し、高分子量領域では、 G_c が一定値に近づくので、図6に示すように G_c は分子量に対してS字曲線を描いて変化するものと考えられる。

4. 結 言

ポリスチレンの破壊に及ぼす分子量の影響について、破壊力学の手法を用いて検討した結果、単位断面積当りの破壊エネルギーは、破壊強度や破壊靱性と同様に分子量に対してS字曲線を描いて変化することが明らかになった。これは P. Prentice¹⁾ のポリメチルメタクリレートの結果と一致しており、単位断面積当りの破壊エネルギーが分子量の小さい領域では、その二乗に比例して増大し、臨界分子量以上では一定値になるためと考えられる。

文 献

- 1) P. Prentice, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1445 (1985)
- 2) G. L. Pitman, I. M. Ward, *Polymer*, **20**, 895 (1979)
- 3) G. W. Weidmann, W. Doll, *Colloid Polymer Sci.*, **254**, 205 (1976)
- 4) W. Doll, *J. Mater. Sci.*, **10**, 935 (1975)
- 5) D. S. Dugdale, *J. Mech. Phys. Solids*, **8**, 100 (1960)
- 6) D. M. Bigg, R. I. Leininger, C. S. Lee, *Polymer*, **22**, 539 (1981)
- 7) R. A. W. Fraser, I. M. Ward, *Polymer*, **19**, 220 (1978)
- 8) J. Martin, J. F. Johnson, *J. Polymer Sci., Phys. Ed.*, **12**, 1081 (1974)
- 9) A. M. Donald, E. J. Kramer, *Polymer*, **23**, 1183 (1982)
- 10) A. M. Donald, E. J. Kramer, *J. Polymer Sci., Phys. Ed.*, **20**, 899 (1982)
- 11) E. J. Kramer, *Adv. Polymer Sci.*, **52/53**, 1 (1983)
- 12) A. N. Gent, *J. Mater. Sci.*, **5**, 925 (1970)
- 13) A. N. Gent, A. G. Thomas, *J. Polymer Sci.*, **10**, 571 (1977)
- 14) J. G. Williams, *Adv. Polymer Sci.*, **27**, 67 (1978)
- 15) R. P. Kusy, M. J. Katz, *Polymer*, **19**, 1345 (1978)

- 16) G. P. Marshall, L. H. Courtts, J. G. Williams, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1409 (1974)
 - 17) R. P. Kusy, D. T. Turner, *Polymer*, **18**, 391 (1977)
 - 18) R. S. Porter, J. F. Johnson, *Chem. Revs.*, **66**, 1 (1966)
 - 19) R. Popli, D. Roylance, *Polymer Eng. Sci.*, **22**, 1046 (1982)
 - 20) P. Prentice, *Polymer*, **24**, 344 (1983)
 - 21) 中野詔彦, 長谷川澄子, 材料, **33**, 1206 (1984)
 - 22) W. F. Brown, J. E. Srawley, *ASTM STP*, **410**, 1 (1966)
-