ポリエチレンの強伸度挙動に対する 伸長速度と温度の影響*

川 口 達 郎**

Dependence of the Tensile Properties of Polyethylene on Strain Rate and Temperature

by

Tatsuro KAWAGUCHI

(Central Research Laboratory, Toyo Rayon Co. Ltd., Otsu)

Tensile stress-strain curves for a drawn polyethylene filament were measured at strain rates between 10 %/min and 1000 %/min. This was carried out at 10° intervals from 0 to 80°C. The effects of strain rate and temperature on the ultimate strain, tensile strength, yield strength and on initial elastic modulus were investigated by the time-temperature superposition method which was extended by Takemura so as to take account of the effect of the amount of crystallinity and orientation.

When the observed values are plotted against log strain rate, it seems to be necessary to introduce a vertical translation, in order to superpose each curves observed at different temperature by horizontal shift. As an approximation we used a value of vertical translation which was calculated for the isotropic polyethylene. When this vertical translation was applied to the data for the ultimate strain, tensile strength and yield strength, reasonable values for the shift factor along the log strain rate axis were obtained, in spite of the fact that in this case the deformation exceeds the range of linear viscoelasticity. The horizontal shift factors were slightly different from each other. Activation energies obtained by plotting the horizontal shift factors against temperature were all about 20 Kcal/mol. On the other hand, an activation energy obtained by application of the same superposition method to the initial elastic modulus was unreasonably large as compared with that obtained by Nagamatsu and his co-workers in the stress relaxation experiment.

(Received Jan. 18, 1961)

1. 緒 言

非晶性高分子の力学的性質に対する理論的考察は非常に数多く、またその実験も多方面にわたっている。これに反して結晶性高分子、特にその大変形の力学的性質に関する知見はきわめて少ない。Bueche は非晶性高分子の切断現象について、適当な換算時間、換算強度を用いると、切断強度と温度と切断時間の関係が普遍的な関数関係で表示できることを証明した。^{1,2)} また Smith は非晶性高分子の応力-ひずみ曲線、切断強度および切断伸度に対する温度と伸長速度の影響を調べ、温度-時間換算則が成立することを実験的に示した。^{3,4)} 他方結晶性高分子では線形性が成立する微小変形の範囲で、結晶化度の変化に対する適当な換算を行なえば換算則が成立することが指摘された。⁵⁾

ここでは延伸された高配向度のポリエチレン繊維の応力-ひずみ曲線を測定し、それに対する温度と伸長速度の影響を調べてみた。

2. 実 験

試料としては延伸されたポリエチレン繊維 (Marlex 50) を用いた。応力-ひずみ曲線はテンシロン引張試験器で測定した。高温での測定は電熱で加熱できる恒温槽を取り付け、その中で試料を伸長した。低温での測定は二重槽を取り付け中間に冷媒を入れた。

3. 実 験 結 果

測定された応力-ひずみ曲線の一部を Fig. 1 に示す。ここでは考察の対象としてはこれらの応力-ひずみ曲線そのものをとらず、切断伸度、切断強度、初期弾性率および降伏強度を採り上げた。便宜上強度はすべて伸長前の繊維(デニール)あたりについて表示した。

Fig. 2 は切断伸度を伸長速度(α)に対してプロット

* 原稿受付 昭和36年1月18日
** 東洋レーヨン株式会社中央研究所

したものであり、Fig. 3 には切断強度を示した。Fig. 4 は10%伸度付近の降伏点(これを1次降伏点と呼ぶことにする)の降伏強度を示した。20°C以下では切断伸度が1次降伏点以下になるために測定値は得られない。

Fig. 5 は2%伸度付近に現われる降伏点(これを2次降伏点と呼ぶことにする)の降伏強度を示した。この降伏は延伸操作後の内部機構の緩和収縮と密接な関

係があり、非ゴム状高分子の延伸物に特有なものである。

Fig. 6 は応力-ひずみ曲線の最初の直線部分のこう配から求めた弾性率である。

4. 考 察

以上の結果について温度と伸長速度の影響を調べてみる。ポリエチレンは微小変形の場合には結晶化度の

Fig. 1 Stress-strain curves for Marlex 50 at 40°C

Fig. 2 The variation of ultimate strain with strain rate α at eight temperatures between 10 and 80°C

Fig. 3 The variation of tensile strength with strain rate α at seven temperature between 22 and 80°C

Fig. 4 The variation of primary yield strength with strain rate α

Fig. 5 The variation of secondary yield strength with strain rate α

Fig. 6 The variation of initial elastic modulus with strain rate α

変化に対する換算を行なえば温度-時間換算則が適用できる⁵⁾⁷⁾。しかし変形が大きくなって非線形性が現われると、もはや換算則は成立しなくなる。上述の諸測定量はすべて非線形性の現われるような大変形領域のものであり、しかも試料は等方的ではない。また降伏や切断現象に対する結晶化度、配向度の換算をどのように行なうかという点に関しては現在のところいまだはっきりした理論的根拠は確立されていない。そこでここでは近似的な手段として等方性ポリエチレンの線形変形の弾性率に関する結晶化度の換算をそのまま切断強度、降伏強度、初期弾性率に行なってみる。

Fig. 7 は Fig. 2 の曲線をそのまま横軸に沿って互に移行して重ね合わせたものである。次に Fig. 8 は Fig. 3 の切断強度に

$$\frac{T_0}{T} \frac{\lambda}{1-\lambda} \frac{1-\lambda_0}{\lambda_0} \quad (1)$$

を乗じた換算切断強度である。ここで T は絶対温度、 λ は結晶化度、 T_0 , λ_0 はそれぞれ標準温度での値である。ここでは標準温度としては 295°K (22°C) をとった。また結晶化度の値としては Nielsen の測定結果を用いた⁸⁾。Fig. 9 をみると大体時間軸に平行に移行する

Fig. 7 The variation of ultimate strain with reduced strain rate αa_T

Fig. 8 The variation of reduced tensile strength with strain rate α

ことにより実験誤差の範囲内で重ね合わせられそうである。移行した結果を Fig. 9 に示す。他の測定値にも同様な処理を行なってみた。このときの横軸に平行な移行距離から見掛けの活性化エネルギーが求まる。Fig. 2~6 の結果をそのまま横軸に沿って移行して重ね合わせたときの値が Fig. 10 である。同様に(1)式の換算を行なってから重ね合わせたときの値が Fig. 11 である。

Marlex 50 では線形性が成立するのは変形が 0.5% 以下の範囲であり、変形がそれ以上になると見掛けの弾性率が低下する。同様の事実は応力緩和の測定にも認められている¹⁰⁾。この非線形性のため時間-温度換算

Fig. 9 The variation of reduced tensile strength with reduced strain rate αa_T

Fig. 10 Temperature dependence of apparent activation energy obtained from the horizontal shift factor without crystallinity reduction

Fig. 11 Temperature dependence of apparent activation energy obtained from the horizontal shift factor with considering for crystallinity reduction

則が無理になる。もしこの非線形の領域で強引に横軸に移行して重ね合わせるときには、その移行因子から求められる活性化エネルギーが異常に大きくなる。

Faucher は Marlex 50 の 0.5% 伸度以下の応力緩和から求めた弾性率をそのまま (温度、結晶化度の換算なしで) 時間軸に平行に移行して master curve を求めた。そのときの移行因子から 0~80°C の間の見掛けの活性化エネルギーを求めてみると 42 Kcal/mol 程度になり、0°C 以下では 30 Kcal/mol 程度となっている。前述の初期弾性率の場合、温度と結晶化度の換算を行わないときには Fig. 11 に示されているように 60 Kcal/mol 程度である。これは初期弾性率を計算する方法として 1% 付近の直線部のこう配を利用したために Faucher の場合よりも更に非線形性が大きくなっているためと思われる。しかし低温になると応力-ひずみ曲線の初期の部分が直線的になるため微少変形の弾性率に近づく。そのために低温では非線形線の影響は少なくなるものと考えられる。

降伏点、切断点はすべて非線形の大変形領域にあるにもかかわらず、得られた活性化エネルギーはすべて

20 Kcal/mol 前後となり、永松らが微少変形の応力緩和から求めた値に近くなっている。降伏現象、切断現象の分子機構が微少変形の粘弾性機構と全く同一とは考えられないが、互いに関連をもっていて、活性化エネルギーとして大体近い値を予想することは、それほど大きな誤ではないと考えられる。初期弾性率において非線形性の影響が強く現われて、重ね合わせが困難になったのに反し、それよりも変形の大きな降伏、切断現象ではむしろ重ね合わせに無理が少なく、大体妥当と考えられる活性化エネルギーが得られることは興味ある事実である。

参 考 文 献

- 1) F. Bueche, J. Appl. Phys., 26, 1133 (1955)
- 2) F. Bueche, J. Appl. Phys., 28, 784 (1957)
- 3) T.L. Smith, J. Polym. Sci., 20, 89 (1956)
- 4) T.L. Smith, J. Polym. Sci., 32, 99 (1958)
- 5) T. Takemura, J. Polym. Sci., 38, 471 (1959)
- 6) 川口達郎, 材料試験, 8, 67, 289 (1959)
- 7) K. Nagamatsu, Kolloid-Z., 172, 141 (1960)
- 8) L.E. Nielsen, J. Appl. Phys., 25, 1209 (1954)
- 9) J.A. Faucher, Trans. Soc. Rheology, 3, 81 (1959)
- 10) E. Catsiff, A.V. Tobolsky, J. Offenbach, J. Colloid Sci., 11, 48 (1958)

Journal of American Chemical Society, Vol. 82

119. Microwave Absorption and Molecular Structure in Liquids.
XXVIII. The Dielectric Relaxation of Some Rigid Molecules in Viscous Solutions, O.F. Kalman and C.P. Smith, 783~786
120. XXIX. Dielectric Relaxation and Group Rotation in Some Aromatic Methoxy Compounds, D.M. Roberti and C.P. Smith, 2106~2110
121. XXX. The Anomalous Dielectric Relaxation of Diphenyl Ether and Some Similar Molecules, D.M. Roberti, O.F. Kalman and C.P. Smith, 3523~3525
122. XXXIII. Change of Mesomeric Moment as a Mechanism of Dielectric Relaxation, K. Higasi and C.P. Smith, 4759~4761

(127 頁へつづく)