ポリエチレンのレオロジー*

中 田 修** 平 井 忠 明** 前 田 庸**

Rheology of Polyethylene

by

Osame NAKADA, Tadaaki HIRAI and Yo MAEDA
(Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kitatama-gun, Tokyo)

In an attempt to clarify the mechanism of the deformation process of the crystalline polymers, measurements were carried out on the stress relaxation, the dead weight creep, and the two-dimensional extension of polyethylene films up to the range of large deformation.

In the stress relaxation within 5% extension, the anisotropy of Young's modulus was measured and it was found that the modulus in the direction parallel to the molecular chain orientation was lower than the modulus in the perpendicular direction, and that the modulus decreased with increasing initial elongation.

On the other hand, in the dead weight creep test, it was found that the specimen film could be extended more easily in the direction perpendicular to the chain orientation than in the parallel direction. These facts suggest a difference existing between the mechanism operating in the small deformation process (as in the stress relaxation) and that in the large deformation process (as in the creep).

The difference can also be seen directly on the inspection of the creep curves with various loads: With a load lower than a certain critical value the elongation remains within several per cent, while with a larger load the specimen elongates in definitely up to the break point.

It may be conceivable that the small deformation process results from the rubber-like elongation of the amorphous chains as well as from the orientation and the plastic deformation of the crystallites. On the other hand the large deformation process may be due to the long range rearrangement of the crystallites resulting in the transformation of the spherulite structure to the fibre structure.

Creep test on several high density polyethylene (Marlex 50) were also performed. They, in general, exhibited different features compared with the low density polyethylene. It was found that the specimen with lower melt indices manifested larger creep.

Two-dimensional stress-strain measurements were made by the inflation of the polyethylene film hydrostatically. Elongation at the break was much lower in the two-dimensional case than in the one-dimensional case. This fact can be interpreted as that the large deformation through the rearrangement of crystallites will be hindered in the case of two-dimensional extension.

(Received Jan. 23, 1959)

1. 序

ポリエチレン等結晶性高分子に関して、現在二つの問題点があると思われる。一つは、球晶構造、繊維構造など2次構造組織のモルフォロジーの問題であり、他は非線形粘弾性の問題である。前者に関しては近年電子顕微鏡技術の発達や、結晶化動力学の進歩によってかなり明らかにされつつあるが、後者に関しては、主として解析上の困難によってその解明がはばまれて

いるようである。

本報では、結晶性高分子の全般的変形機構を定性的に明らかにすることを目標として、ポリエチレンについて各種のレオロジー的測定を、主として、非線形領域に着目して行い、その結果について定性的考察を加えた。

2. 実験法

用いた試料は低密度ポリエチレン Alkathene および高密度ポリエチレン Marlex-50の皮膜で厚さ約0.1 mmのものであり、いずれも、インフレーション法により作った。押出し時の流動により、押出し方向に平

* 原稿受付 昭和34年1月23日
** 株式会社日立製作所中央研究所
*** 株式会社日立製作所下館工場

行に分子配向を生じているので、応力緩和およびクリープの測定においては、押出し方向に平行(//)および垂直(⊥)の短冊型試片を切りとり、それぞれについて測定を行った。実施した測定は、応力緩和、死荷重ク

S: Sample C: Cylinder
P: Piston R: Driving rod
G: Pressure gage W: Water

Fig. 1 Apparatus for the two-dimensional extension measurement (schematic)

Fig. 2 Stress relaxation of low density polyethylene (Alkathene) at various temperatures. 3% extension

リープおよび2次元伸長試験の三種である。2次元伸長試験は、Fig. 1に示すような装置によって測定試片膜に2次元伸長を与えて行った。

3. 応力緩和の実験結果

Fig. 2 に種々の温度における低密度ポリエチレン

Fig. 3 Stress relaxation of low density polyethylene (Alkathene) at various extension ratio at 35°C in the direction parallel to the chain orientation

Fig. 4 Stress relaxation of low density polyethylene (Alkathene) at various extension ratio at 35°C in the direction perpendicular to the chain orientation

Fig. 5 Creep of low density polyethylene (Alkathene) at 25°C with various dead weights in the direction parallel to the chain orientation. Figures besides the curves denote the initial stress

Alkathene の // 試片に対する応力緩和曲線を示す。最初に与えた伸長率は 3% である。Fig. 3 に種々の伸長率に対する Alkathene の応力緩和曲線を // 試片および ⊥ 試片について示す。温度はいずれも 35.0°C である。

Fig. 6 Creep of low density polyethylene (Alkathene) at 30°C with various dead weights in the parallel direction

Fig. 7 Creep of low density polyethylene (Alkathene) at 40°C with various dead weights in the parallel direction

Fig. 8 Creep of low density polyethylene (Alkathene) at 50°C with various dead weights in the parallel direction

4. 死荷重クリープの実験結果

Fig. 5 から Fig. 8 までは、いろいろな温度における Alkathene // 試片の死荷重クリープ曲線を示す。

Fig. 9 Creep of low density polyethylene (Alkathene) at 30°C with various dead weights in the direction perpendicular to the chain orientation

Fig. 10 Contributions of recoverable and unrecoverable strain to the total strain in the creep process of the low density polyethylene (Alkathene) at 40°C

Fig. 11 Creep of high density polyethylene (Marlex-50 type 50) at 25°C with various dead weights in the parallel direction

Fig. 12 Creep of high density polyethylene (Marlex-50 type 50) at 35°C with various dead weights in the parallel direction

Fig. 13 Creep of high density polyethylene (Marlex-50 type 50) at 50°C with various dead weights in the parallel direction

Fig. 14 Creep of various high density polyethylenes (Marlex-50) with different melt indices at 35°C in the parallel direction

曲線に付した数字は初期断面積あたりの応力を表わす。同様に Fig. 6 は 30°C における Alkathene 1 試片のクリープ曲線を表わす。クリープ測定を途中で中断して回復を行わせることにより、中断した点における回復変形量と非回復変形量の割合を知ることができる。Fig. 10 は同じ条件で出発した多くのクリープ測定をいろいろな時刻で中断することによって求めたもので、全変形に対する回復変形と非回復変形の寄与を示している。Fig. 11 から Fig. 13 まではいろいろな温度における高密度ポリエチレン Marlex-50 type 50 の // 試片に対するクリープ曲線を示したものである。また、Fig. 14 はメルトインデックスの異なる、すなわち、分子量の異なる各 type の Marlex-50 ポリエチレンの // 試片に対する 35°C におけるクリープ曲線の比較である。

5. 2次元伸長試験

Fig. 15 に低密度ポリエチレン Alkathene および高密度ポリエチレン Fortiflex に対する、30°C における 1次元および 2次元の応力-ひずみ曲線である。

6. 検 討

i) Fig. 2 において、温度上昇に伴う応

力緩和曲線の低下、とくに 80°C 近くにおける急激な減少はしばしば指摘されているように結晶化度の減少に対応しているものと思われる。ii) Fig. 3 は伸長によって緩和弾性率の低下することを示すとともに、

Fig. 15 Comparison of the two-dimensional stress-strain curves of polyethylene with the one-dimensional ones at 30°C

上の両図を比較することにより、配向によっても緩和弾性率が低下していることを示している。伸長は同時に配向を伴うからこれらは同一の原因によると考えてよい。

iii) Fig. 4 から Fig. 7 までを通観すると、ある限界応力を境にして、それ以下ではクリープ曲線は飽和の傾向を示し、それ以上では発散の傾向を示すことがわかる。そのような限界応力は温度とともに低下している。

iv) Fig. 5 と Fig. 8 を比較してみると、大変形領域では上試片のほうが下試片より伸びやすく、上述の微少変形の応力緩和における傾向と逆であることがわかる。

v) Fig. 10~Fig. 12 の Marlex-50 のクリープ曲線では小荷重における飽和的小変形から発散の大変形に移る限界が鋭いことが特徴である。また、Fig. 13 は分子量の大なるものほどクリープしやすいことを示す。vi) Fig. 14 において、Alkathene, Fortiflex のいずれに対しても初期の弾性率は2次元のほうが1次元より大であり、また、破壊ののびは1次元のほうが2次元よりいじりく大であることがわかる。

vii) 以上のような実験事実を総合するとき、つぎのように考えることが自然であろう。すなわち、小変形、小荷重における変形機構と、大変形、大荷重における変形機構とはかなり性格の異なるものであると考えられる。(ii, iii, iv より)前者を仮に第1種変形、後者を第2種変形と呼べば、第1種変形は前項 ii) の性格をもち、第2種変形は前項 iv) の傾向をもつ。また Fig. 4~Fig. 7 と Fig. 9 を比較すれば第1種変形は主とし

て回復変形に、第2種変形は主として非回復変形に対応するものと考えられる。本報における実験だけからは、第1種、第2種変形の微視的機構は結論できないが、想像を進めれば、第1種変形は無定形領域内の鎖状分子の伸長と微結晶領域の回転および塑性変形に対応するものと考えられ、第2種の変形は球晶などの2次組織の広範囲にわたる崩壊、再配置に対応するものと考えられる。いわゆる、ネッキング現象は第2種の変形に密接に関連するものと思われる。

上のような描像によれば、高密度ポリエチレンのクリープ特性の低密度のそれとの差異もその高度の結晶性によって理解できる。また、分子量の高いほど、結晶化度および2次組織の緊密度は減少すると思われるから、Fig. 13 の傾向も納得できよう。

最後に、2次元伸長の場合、1次元に比べて破壊の伸びがいじりく小さいのは、2次元では配向の自由度が押えられて第2種変形がおこりがたいためと解釈できよう。(初期弾性率の差はゴム弾性の理論で定性的に説明できる。)

7. 結 言

以上本報において、ポリエチレンの非線形変形の特徴を実験的に明らかにし、2種の変形機構を提案した。クリープ経過中における構造変化をX線、複屈折、内部摩擦測定、その他の方法により直接測定することにより、これらの変形の微視的機構を明らかにしたいと思う。最後に本研究に対していろいろ御援助御討論をいただいた当所第1研究室の主任研究員福村勉郎氏、朝妻朗君および日立電線第2研究課池田健二氏に感謝の意を表します。