高分子フィルムの引裂き*

上 野 弥** 石 川 稔**

Tear Phenomena of Polymer Films

by

Wataru UENO and Minoru ISHIKAWA

(Research Laboratories, Ashigara, Fuji Photo Film Co., Ltd., Kanagawa)

The force required to tear polymer films was measured at various temperatures, and the rates of the tear of commercial films of cellulose triacetate, poly (ethylene terephthalate), and polycarbonate. One of the arms of the test-piece with a definite length of cut was clamped to a movable crosshead, and the other to a stress transducer. The force for tearing during the tear process was dependent not only upon the type of the polymer but also upon temperature, the rate of the tear, the thickness of the film and its fine structure, and the condition of annealing before the measurement. As the force required to deform the test-piece was found to be negligible in comparison with the tearing force F , the energy for tearing E_t is identical with $2F/t$ where t is the thickness of the specimen. The energy for tearing E_t was measured at the rate of tear 0.125 cm/sec and 24°C, and the relationship, $E_t = \alpha t^n$, was obtained over the range of thickness from 0.01 to 0.2 mm where α was defined as the coefficient of tearing being independent of the shape factor of the specimen and the value of n was nearly 0.6 for all the films tested. The coefficient of tearing obtained on assuming $n=0.6$ was compared with the energy for tensile rupture for several kinds of polymer films, and it was found that the tear strength was not necessarily predictable from the energy for tensile rupture.

The energy for tearing of cellulose triacetate and poly (ethylene terephthalate) films plotted against the temperature shows maximum value in the neighborhood of the temperature corresponding to the glass transition temperature of these crystalline polymers. For polycarbonate films, however, the energy for tearing steeply decreases in the vicinity of the glass transition temperature without remarkable peak, and the curve shifts toward lower temperature as the rate of the tear decreases. The result of the measurement shows that there are several regions of temperature according to the different mechanisms of tear. The cellulose triacetate film shows stick-slip type of tearing below -50°C, steady from -50 to 70°C, irregular from 70°C to 155°C with the maximum value of energy for tearing, and irregular above 155°C with the energy increasing with temperature. The poly(ethylene terephthalate) film shows steady type of tearing below 10°C, irregular from 10 up to 120°C with the maximum value of energy for tearing, and steady above 120°C.

The Griffith theory on brittle fracture gives the relationship between the tensile strength and the size of crack in the specimen. The surface energy was obtained from the tensile strength of the specimens containing artificially induced cut of known length in tensile measurement. For the cellulose triacetate film the value of the surface energy at rate of extension 10%/min was found to be 1.6×10^6 ergs/cm². Though both the value of energy for tearing and the surface energy are in the order of 10^6 ergs/cm², the former is dependent on the thickness of the specimen and the latter not.

(Received Jan. 25, 1966)

1 緒 言

記録材料や包装材料等に用いられる高分子の薄いフィルムでは、引裂きに対する抵抗は実用上最も重要な性質の一つである。それにもかかわらず引裂現象の本質的な意味やフィルムの内部構造との関係はほとんど研究されていないように思われる。本報ではこれらの問題を明らかにする目的で、まず、市販フィルムの引

裂抵抗の引裂速度および温度依存性を調べ、引裂現象の普遍的な記述を試みることを意図した。

2 実 験

2・1 引裂伝搬抵抗力の測定

測定試料は市販のフィルムで三酢酸纖維素 (Fujitac), ビスフェノール A ポリカーボネート (Macrofol), ポリエチレンテレフタレート (Mylar) の 3 種である。以下それぞれ CTA, PC, PET と略記する。厚さ 0.01 ~ 0.2 mm の試料を Fig. 1(a) の形に切り、製膜時の残

* 原稿受理 昭和41年1月25日

** 富士写真フィルム(株)足柄研究所 神奈川県足柄上郡南足柄町

(a) Tearing measurement (b) Tensile measurement.

Fig. 1. Dimensions of the specimens.

留ひずみを除くためあらかじめ熱処理を行なった。熱処理条件は PC, PET 180°C, 10min, CTA 180°C 1 min である。CTA はこの条件下では一部結晶化していると思われる。

Fig. 2 は装置の概略図である。試料は Fig. 3 の形で引き裂かれるがその一端は、抵抗線ひずみ計を接

Fig. 2. General view of the instrument for tearing.

Fig. 3. The form of the specimen during tear measurement.

着したリン青銅ばね①の自由端にクランプされ、他端は矢印の方向に動く移動板④のチャック③にクランプされる。ばねの固有振動数は約 20cps である。引裂速度は $8.0 \times 10^{-6} \sim 6.25 \times 10^{-1} \text{ cm/sec}$ の範囲で可変である。実際には試料に 8 cm の長さの切りめを入れ、その点から約 3 cm 引き裂かれる間の抵抗力の変化を記録計に記録する。

2・2 切りめを入れた試片の引張試験

Fig. 1(b) に示す形の試料の引張破断開始応力を Instron 型の引張試験機によって求めた。

3 結果と考察

3・1 引裂伝搬における抵抗力の変化

引裂伝搬に伴う抵抗力の変動の様子は、試料の種類、厚み、引裂速度および温度により異なる。例を Fig. 7, 9, 11, 13 に示す。

3・2 引裂抵抗力和引裂エネルギー

試料が F なる外力のもとに長さ dc だけ引き裂かれるとき、外力は試料の変形および引裂破壊に使われるので次の関係がなりたつ。

$$E_t \cdot t \cdot dc = 2\lambda Fdc - W_0 \cdot 2at \cdot dc \quad (1)$$

ここで E_t は単位厚さあたり単位長さだけ引き裂くのに必要なエネルギー、 λ は試料の伸長比、 $2a$ は試料の幅、 W_0 は試料を変形させるのに要する単位体積あたりのエネルギーである。あまり伸びずに引き裂かれる場合は $\lambda \approx 1$ 、したがって次式が近似的になりたつ。

$$\frac{F}{t} = \frac{E_t}{2} + aW_0 \quad (2)$$

CTA (厚さ 0.135mm) について引裂抵抗力に及ぼす試料の幅の影響を調べた結果を Fig. 4 に示す。その関係は(3)式で表わされる。

Fig. 4. Tearing force per unit thickness F/t of cellulose triacetate film vs. width of the specimen $2a$, tear rate 0.125 cm/sec, thickness 0.135mm.

$$\frac{F}{t} = (5.3 + 0.045a) \times 10^6 \quad (3)$$

(2)式と比較すると $E_t = 10.5 \times 10^6 \text{ ergs/cm}^2$, $W_0 = 0.045 \times 10^6 \text{ ergs/cm}^2$ となり、引裂エネルギーに比べて試料を変形するに要するエネルギーはきわめて小さいことがわかる。そこで簡単に次のようにおくことができる。

$$E_t = \frac{2F}{t} \quad (4)$$

したがって F は引裂抵抗力と考えてよい。引裂抵抗力 F は温度や引裂速度などによってその様子を異にする。温度による変わり方を Fig. 9 に示した。温度領域によって抵抗力の変化があまりない (Steady) 場合と大きい場合がある。後者には変化が規則的な場合 (Stick-slip) と不規則的な場合 (Irregular) がある。その上限および下限値から(4)式を用いて引裂エネルギーの上限および下限値を求めた (Fig. 9 参照)。

3・3 引裂エネルギーの厚さ依存性

引裂速度 0.125cm/sec のときの常温における引裂エネルギー(下限値)と試料の厚さの関係を Fig. 5 に示し

Fig. 5. Dependence of the energy for tearing E_t (Lower value) on the thickness of the specimen t , tear rate 0.125cm/sec, temperature 24°C.

た、いずれも次式の関係を満足する。

$$E_t = \alpha t^n \quad (5)$$

ここで α は引裂抵抗係数で試料の形状に無関係な量であり、 n は定数でいずれの種類のフィルムでもほぼ 0.6 である。Fig. 5 において矢印で示されるように、熱処理によってひずみかど厚さが増した試料のプロットも同一直線上にのる。 E_t は物質定数ではなく厚さ依存性をもつが、引裂抵抗係数は厚さに依存しないので引裂きに関する物質定数とすることができる。 $n=0.6$ と仮定して求めた引裂抵抗係数と、通常の引張試験より求めた破断エネルギー E_r の関係は Fig. 6

Fig. 6. Relationship between the energy for tensile rupture E_r and the coefficient of energy for tearing α obtained assuming $n=0.6$ in Eq. (5).

のようである。おおざっぱな対応しかないことがわかる。したがって引張試験から引裂挙動を予測することは適当でないと思われる。

3・4 引裂エネルギーの引裂速度依存性

厚さ 0.135mm の CTA (未処理) の常温における引

Fig. 7. Tear behavior of cellulose triacetate film at higher and lower rate of tearing, thickness 0.135mm, temperature 24°C.

裂挙動を Fig. 7 に示した。速度が小さいとき引裂抵抗力は大きくかつ振幅も大きくなる。引裂速度 $2 \times 10^{-4} \sim 6.25 \times 10^{-1}$ cm/sec の範囲における様子を図示すると Fig. 8 のようになる。

Fig. 8. Energy for tearing E_t of cellulose triacetate film at the rate of tear ranging from 10^{-4} to 10^{-1} cm/sec, temperature 24°C, thickness 0.135mm.

3・5 引裂エネルギーの温度による変化

CTA の引裂抵抗力の温度による変化の様子を Fig. 9 に、 $-60 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度範囲における引裂エネルギーの温度依存性を Fig. 10 に与えた。 -50°C 以下の温度では鋸歯状波を示す (Fig. 10(I)). 温度を上昇させるときの鋸歯状波は $-50 \sim -49^\circ\text{C}$ で突然消失し、なめらかな波になる。 $-49 \sim 70^\circ\text{C}$ の温度領域では、抵抗力が温度とともに単調に増加するのみで波形の状態は

Fig. 9. Tear behavior of cellulose triacetate film at various temperatures, thickness 0.158mm.

Fig. 10. Energy for tearing E_t of cellulose triacetate film vs. temperature, tear rate 0.125cm/sec.

なめらかなままである。(Fig. 10(II)). 70°C以上では急に振幅が増大し(Fig. 10 (III)) 150°C以上では振幅が大きいま抵抗力も増加する(Fig. 10 (IV)). この試料は可塑剤を含むのでIV領域が結晶化が起きているものと考えられる。

Fig. 11, 13 は PET, PC の引裂挙動の例であり, Fig. 12, 14 は引裂エネルギーの温度依存性を表わす. PET においては70°C近傍で引き裂いた試料の破壊面は, -60~0°Cにおけるそれに比べへき開が顕著である. デイラトメトリから求めたガラス転移点 T_g は, 非晶状態の PET 68°C²⁾, PC 145°C²⁾, 可塑剤を含まない CTA (酢酸結合量60.5%) 100°C³⁾である. PET の T_g は延伸結晶化により上昇し, CTA の T_g は可塑剤の混入に

Fig. 11. Tearing behavior of poly (ethylene terephthalate) film at various temperatures, thickness 0.086mm, tear rate 0.125cm/sec.

Fig. 12. Energy for tearing of poly (ethylene terephthalate) film vs. temperature, tear rate 0.125 cm/sec.

Fig. 13. Tearing behavior of polycarbonate film, thickness 0.135mm, tear rate 0.125cm/sec.

Fig. 14. Energy for tearing E_t of polycarbonate film vs. temperature at higher and lower rate of tearing.

より低下する. したがって, Fig. 10, 12 に見られるように CTA および PET の引裂エネルギーは T_g 付近で極大をとり, その変動(振幅)も極大になることがわかる. これに対し PC の場合は T_g 付近で極大をとることなく, T_g 近傍から高温では引裂エネルギーは著しく低下する(Fig. 14). この差はそれぞれ結晶性および非晶性の特徴を表わしているものと言えよう.

Fig. 14によれば引裂速度が減少すると引裂エネルギーの温度依存性のプロットは低温側に移動する. 金属の表面エネルギーを測定するときは, 塑性流動を起こさせないために低温または高速変形下で実験される. Gilman は LiF, MgO の-196°Cにおける表面エネルギーを測定し理論値と一致する値を得た.⁴⁾ Broutman によると架橋した PMMA の表面エネルギーは, 未架橋のものに比べてかなり低く温度依存性も少ない.⁵⁾ Berry は PMMA の表面エネルギーの理論値および測定値がそれぞれ 4.5×10^2 および 3.0×10^2 ergs/cm² となることを示し, 両者の大きな違いは引裂破壊点近傍の分子配向によると考えた.⁶⁾ 引裂点近傍の分子配向が低速あるいは高温で引き裂くほど起こりやすいならば, 引裂エネルギーの温度依存性を示すプロットは低速におけるほど低温側にずれることが期待される. Fig. 14 はこのことを示すものと考えられよう.

3・6 表面エネルギーの測定

Griffith によると完全ぜい性体に表面から深さ c のクラックがあるとき試料の見掛けの破断開始応力 σ は次式で与えられる。

$$\sigma = \left\{ \frac{2E\gamma}{\pi c(1-\nu^2)} \right\}^{1/2} \quad (7)$$

ここで E はヤング率, ν はポアソン比, γ は表面エネルギー, すなわち新たに単位表面を生成するのに必要なエネルギーである。CTA の破断開始応力を 2・2 で述べた方法で測定した。実際には切りめの成長が始まってから完全に破断するまでの時間はきわめて短く、破断開始応力は見掛け上破断応力とほぼ一致したので後者をもって前者を表わすものとした。 σ と c の関係を Fig. 15 にプロットした。切りめが極端に大きい場

Fig. 15. Dependence of the tensile strength on crack size in cellulose triacetate film for various areas of cross section, strain rate 10%/min.

合および小さい場合は応力集中の様子が異なる⁸⁾と考え、 $c=0.1\sim 0.9\text{cm}$ の範囲の値に対してこう配 $-1/2$ の直線をひく。Fig. 15 と (7) 式を用いると $E\gamma=5.3\times 10^{-16}\text{dynes}^2/\text{cm}^3$ となる。 E の実測値は $3.4\times 10^{10}\text{dynes}/\text{cm}^2$ であるので表面エネルギー γ は引張速度 10%/min において $1.6\times 10^6\text{ergs}/\text{cm}^2$ となる。この値は試料の厚みに依存しないが引張速度に関係する。引張速度が 100%/min の場合には $\gamma=0.9\times 10^6\text{ergs}/\text{cm}^2$ と計算される。引裂エネルギー、表面エネルギーともにほぼ同程度の大きさの値を示すが前者より後者がいくぶん低い値をもつ。一般に引裂抵抗が高くなると破断面の形状も不規則になる。

(昭和40年10月28日 第14回レオロジー討論会にて講演)

参考文献

- 1) Greensmith, H.W., and A.G. Thomas, J. Polymer Sci., **18**, 189 (1955).
- 2) 上野弥, 奥山浩, 定松茂, 第13回高分子討論会要旨集, p. 660 (1964).
- 3) 竹中治夫, 矢野泰, 奥山浩, 第5回高分子討論会要旨集, p. 66 (1956).
- 4) Gilman, J.J., J. Appl. Phys., **31**, 2208 (1960).
- 5) Broutman, L.J., and F.J. McGarry, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 609 (1965).
- 6) Berry, L.P., J. Polymer Sci., **50**, 107 (1961).
- 7) Griffith, A.A., Phil. Trans. Roy. Soc., **A221**, 163 (1920).
- 8) Berry, L.P., J. Polymer Sci., **50**, 313 (1961).

(339頁より)

Journal of Colloid Science, Vol. 20

72. The Effect of Electrolyte Content on Synthetic Latex Flow Behavior, J.G. Brodnyan and E.L. Kelley, 7.
73. The Behavior of Polysilicic Acid, II, The Rheology of Silica Suspension, S.A. Greenberg, R. Jarnutowski and T.N. Vhang, 20.
74. Transport Characteristics of Suspension, VIII, A Note on the Viscosity of Newtonian Suspension of Uniform Spherical Particles, P.G. Thomas, 267.
75. Particle Behavior in Shear and Electric Fields, IV, The Viscosity of Suspensions of Nonrotating Ellipsoids, C.E. Chffey and S.G. Mason, 330.
76. Rheology of Non-Newtonian Fluids : A New Flow Equation for Pseudoplastic Systems, M. Gross, 417.

(370頁へ)